



Développement d'une cellule SOFC de type monochambre pour la conversion en électricité des gaz d'échappement d'un moteur thermique

Pauline Briault

► To cite this version:

Pauline Briault. Développement d'une cellule SOFC de type monochambre pour la conversion en électricité des gaz d'échappement d'un moteur thermique. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Français. <NNT : 2014EMSE0728>. <tel-00993720>

HAL Id: tel-00993720

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00993720>

Submitted on 20 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2014 EMSE 0728

THÈSE

présentée par

Pauline BRIAULT

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

Développement d'une cellule SOFC de type monochambre pour la
conversion en électricité des gaz d'échappement d'un moteur thermique

Soutenue à Saint-Etienne, le 16 janvier 2014

Membres du jury

Président	Jean-Marc BASSAT	Directeur de recherche, ICMCB, Pessac
Rapporteurs :	Florence ANSART	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
	Anne GIROIR-FENDLER	Professeur, Université de Lyon I, Villeurbanne
Directeur de thèse :	Jean-Paul VIRICELLE	Directeur de recherche, ENSM-SE, Saint- Etienne
Encadrants :	Mathilde RIEU	Chargé de recherche, ENSM-SE, Saint- Etienne
	Richard LAUCOURNET	Docteur Ingénieur de recherche, CEA- LITEN, Grenoble
Invités :	Bertrand MOREL	Docteur Ingénieur de recherche, CEA- LITEN, Grenoble
	Christophe PIJOLAT	Professeur, ENSM-SE, Saint-Etienne

Spécialités doctorales :
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy, Maître de recherche
 B. Guy, Directeur de recherche
 D. Graillet, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 J.C. Pinoli, Professeur
 A. Dolgui, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURLOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Au terme de ces trois années de thèse, mes remerciements vont tout d'abord à Christophe Pijolat pour son accueil au sein du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) et du département MICC puis PRESSIC, et je le remercie également d'avoir pu assister à ma soutenance.

Je tiens ensuite à remercier Jean-Marc Bassat d'avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi que pour ses conseils et remarques, en particulier sur le nickelate de praséodyme. Merci d'avoir lu ma thèse en pleines vacances de Noël !

J'adresse ensuite mes remerciements à mes rapporteurs, Florence Ansart et Anne Giroir-Fendler, pour avoir lu et corrigé mon manuscrit. Je vous remercie pour vos questions pertinentes et les discussions constructives durant la soutenance de thèse.

Pour son encadrement, sa disponibilité et ses conseils, je tiens ensuite à remercier particulièrement mon directeur de thèse, Jean-Paul Viricelle. Merci de m'avoir permis de faire cette thèse, de m'avoir fait confiance et de m'avoir guidée et encouragée durant ces trois années. J'ai beaucoup appris et beaucoup évolué à ton contact, je te dois beaucoup.

Ces trois ans n'auraient pas abouti à ces résultats sans l'aide précieuse de Mathilde Rieu, mon encadrante au sein de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Je tiens à te remercier d'avoir été présente pour moi et mes problèmes, tu as dû supporter mes plaintes et mes découragements mais tu as su me remettre sur les rails même quand « on sait pas bien ».

La thèse en collaboration avec le CEA-LITEN de Grenoble m'a permis de pouvoir travailler parmi d'autres équipes de recherche aux spécialités différentes et ainsi d'élargir le champ d'étude de mon projet. Je remercie Richard Laucournet et Bertrand Morel, mes encadrants au CEA pour leur accueil, leur confiance et leur encadrement. Merci pour tout ce que vous m'avez appris durant ces trois ans, ainsi que pour votre soutien !

Mes remerciements vont ensuite aux équipes avec lesquelles j'ai pu travailler, échanger et apprendre durant ces trois années. En particulier, au sein de l'ancienne équipe MICC à l'Ecole des Mines, je tiens à remercier : Philippe Breuil pour ses précieuses « retouches » Labview, Guy Tournier, pour son « optimisme » légendaire, Albert Boyer, pour le superbe porte-échantillon, la quantité de bouteilles que j'ai pu lui faire faire et sa bonne humeur, Maxime Minot, pour le

montage du banc de test en particulier et, en général, pour son aide et sa disponibilité malgré les nombreuses fois où je suis venue le solliciter.

Je n'oublie pas et remercie grandement Olivier Valfort, pour son aide et ses conseils en DRX, Marie-Claude Bartholin, pour les études granulométriques et sa disponibilité en cas de besoin, Maryline Mondon et Sergio Sao-Joao, pour leur aide au MEB, vos conseils et leur bonne humeur, Gilles Blanc, pour les enrobages et polissages, Alain Lallemand, pour le banc de test, Richard Drogo, pour son aide avec les cryostats, le banc en général et le four du D0-17 plutôt complexe à dompter, Nathalie Celle et Stéphanie Javelle, pour toute l'aide, le soutien et les conseils qu'elles ont pu me fournir en particulier lors de mes fréquents déplacements, Emmanuel Baroux, pour les expériences rotundiennes enrichissantes, Michèle Pijolat, Véronique Perès, Eric Serris, Loic Favergeon, Laetitia Vieille et Michel Soustelle, pour les diverses réunions PRESSIC, pour les questions et remarques pertinentes qui ont permis de faire évoluer mon travail.

Mes remerciements vont également à tous les membres des deux équipes du CEA-LITEN avec lesquelles j'ai eu l'opportunité de travailler. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude à Myriam Dalamasso et Pascal Giroud, pour leurs doigts de fée et toute l'aide qu'ils ont pu me fournir de près ou de loin. Beaucoup de cellules et de tests n'auraient pu voir le jour sans vous !

Ces trois années m'ont donné la chance de rencontrer de nombreuses personnes que ce soit lors de cours, de soirées, de pauses café, de pauses tarot ou encore à la Rotonde. Pour tout ce qu'on a pu partager ensemble, les discussions, les rires, les dessins, les jeux... je remercie chaleureusement : Agathe, Antoine, Baptiste (Bouillot), Baptiste (Charbonnier), Franck, Jules, Omar, Mounir, Jinane, Thomas, Kader, Pierre-Yves, Yoan, Mariana, Didier, Maxym, Olivier, Lydie, Jing, Arthur, Akira, Matthias, Qasim, Sébastien, Isabelle, Johary, Sylvain (ainsi que Sabrina et les deux adorables petits)...

Un merci particulier à ceux qui sont devenus de très proches amis au fil des ans, avec qui je garderai de très bons souvenirs et avec qui j'en créerai aussi de nouveaux : Aurélie, Joseph, Marina, Xavier, Ivan, Olga, Pedro, Raquel, et mes chers ex-collègues de bureau Zaher et Damien. Merci pour tout le soutien que vous m'avez apporté durant ces trois années, merci de m'avoir « accueillie » parmi vous, merci pour votre amitié !

A mes amis de plus longue date, manceaux, ex-norvégiens ou ex-strasbourgeois : Laëtitia, Lorène, Aurélie, Philippe, Charline, Justine, Nathalie, Jon, Déborah, Carole, Clément... Même si peu d'entre vous ont vraiment compris ce que je faisais, merci de m'avoir encouragée dans ce projet et d'avoir cru que je pouvais devenir docteur !

Je tiens à remercier tout spécialement Julien, mon compagnon, présent depuis le début de mes études. Tu m'as soutenue malgré les difficultés, m'as aidée à surmonter les situations compliquées. Merci d'avoir toujours été là pour moi malgré la distance et de n'avoir jamais douté de ma réussite.

J'adresse un dernier remerciement à ma famille ; à mon oncle, Robert, et ma tante, Michèle, qui sont gentiment venus assister à ma soutenance de thèse et qui ont toujours suivi le cours de mes études, et, enfin, à mes parents, Chantal et Thierry, ainsi qu'à mon frère, Julien, qui m'ont soutenue, m'ont permis de faire ces études et de parvenir jusqu'au bout. Je vous en suis plus que reconnaissante et j'espère vous avoir rendus fiers !

Introduction Générale	1
Chapitre 1 – Bibliographie.....	5
1. Principaux procédés de dépollution et de récupération d'énergie en sortie de moteur automobile	6
1.1. Défis technologiques dans le secteur automobile.....	6
1.2. Procédé de dépollution : le catalyseur trois voies	8
1.2.1. Principe de fonctionnement.....	8
1.2.2. Le substrat.....	10
1.2.3. La partie active : le washcoat.....	11
1.2.4. Défis technologiques	12
1.3. Procédés de récupération d'énergie	14
1.3.1. Thermoélectricité	14
1.3.2. Cycle de Rankine.....	16
2. La pile SOFC comme procédé de dépollution et de récupération d'énergie.....	18
2.1. SOFC conventionnelle	18
2.1.1. Principe de fonctionnement.....	18
2.1.2. Efficacité d'une pile à combustible SOFC	24
2.1.3. Application à la génération d'électricité dans les véhicules.....	24
2.1.4. Défis technologiques	30
2.2. SOFC monochambre.....	31
2.2.1. Principe de fonctionnement.....	31
2.2.2. Efficacité d'une pile SOFC monochambre	33
2.2.3. Application à la dépollution et la récupération d'énergie.....	34
3. Les piles à combustible SOFC monochambres : état de l'art	37
3.1. Matériaux de piles SOFC monochambres	37
3.1.1. L'électrolyte.....	37
3.1.2. L'anode.....	41
3.1.3. La cathode.....	47
3.2. Géométries	51
3.2.1. Planaire	51
3.2.2. Tubulaire	53
3.3. Résultats remarquables de piles SOFC monochambres	53
3.3.1. Influence des conditions de fonctionnement	53
3.3.2. En monocellule	58
3.3.3. En stack.....	59
4. Conclusion : innovation du projet de thèse	61

Chapitre 2 – Etude des matériaux composant la pile et du mélange gazeux.....	65
1. Caractérisations physico-chimiques des poudres commerciales.....	66
1.1. Matériaux de cathode.....	66
1.1.1. Choix des matériaux de cathode.....	66
1.1.2. Poudre de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	66
1.2. Matériaux d'anode et d'électrolyte	69
2. Etude du mélange gazeux	70
2.1. Choix de la composition	70
2.2. Mise en place du banc de test.....	72
2.3. Stabilité du mélange	74
2.3.1. Protocole.....	75
2.3.2. Résultats	76
3. Etude des matériaux de cathode	78
3.1. Stabilité chimique sous mélange gazeux	79
3.1.1. Protocole.....	79
3.1.2. Résultats et discussion.....	79
3.2. Activité catalytique	82
3.2.1. Protocole.....	82
3.2.2. Etude de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	83
3.2.3. Etude de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	87
3.2.4. Comparaison des activités catalytiques des matériaux de cathode	90
3.2.5. Discussion.....	91
4. Etude de l'activité catalytique du matériau d'anode.....	92
4.1. Protocole	93
4.2. Etude sous $R=0,21$	94
4.3. Etude sous $R=0,44$	95
4.4. Comparaison des rapports R	97
4.5. Désactivation du catalyseur.....	98
4.5.1. Etude structurale par diffraction des rayons X	99
4.5.2. Etude par spectroscopie Raman.....	100
4.6. Discussion	101
5. Conclusions de l'étude sur matériaux bruts et sur le mélange gazeux.....	102

Chapitre 3 – Mise en forme de cellules complètes.....	105
1. La demi-cellule anode-électrolyte.....	106
1.1. L'anode.....	106
1.1.1. Principe du coulage en bande.....	106
1.1.2. Mise en forme de l'anode NiO-CGO	109
1.2. L'électrolyte	111
1.2.1. Principe de la sérigraphie	111
1.2.2. Mise en forme de l'électrolyte	113
1.3. Traitement thermique de la demi-cellule.....	114
1.4. Optimisation de la densité de l'électrolyte	116
1.4.1. Influence de la taille de grains de la poudre	117
1.4.2. Influence du taux de charge de l'encre	120
1.4.3. Influence du traitement thermique.....	122
1.4.4. Influence de l'épaisseur	124
1.5. Réduction de la demi-cellule.....	126
2. La cathode.....	128
2.1. Etude de compatibilité avec le matériau d'électrolyte.....	128
2.2. Dépôt de la cathode.....	130
2.2.1. Formulation de l'encre	130
2.2.2. Dépôt par sérigraphie.....	131
2.2.3. Traitement thermique.....	131
2.3. Dépôt de la grille d'or	131
3. Microstructure de la cellule complète	132
3.1. L'anode.....	132
3.2. L'électrolyte	133
3.3. La cathode	134
4. Passage à l'échelle du stack.....	135
4.1. Elaboration de la demi-cellule anode-électrolyte	135
4.1.1. Mise en forme de la demi-cellule	135
4.1.2. Traitement thermique.....	135
4.1.3. Réduction	136
4.2. Elaboration de la cathode.....	136
4.2.1. Dépôt de la cathode.....	136
4.2.2. Traitement thermique.....	136
4.3. Microstructure de la cellule complète.....	137
5. Conclusions de l'étape de mise en forme des cellules	138

Chapitre 4 - Etude de cellules complètes et de stack.....	139
1. Etude de monocellules : partie expérimentale	140
1.1. Description du banc de test.....	140
1.2. Protocole de mesure	142
2. Etude de monocellules : influence de $R=HC/O_2$ et du matériau de cathode.....	145
2.1. Influence de la composition du mélange de gaz sur une pile Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO	145
2.1.1. Mesures électriques et électrochimiques.....	146
2.1.2. Analyses de gaz et taux de conversion des HC	151
2.1.3. Observations des microstructures après test	155
2.1.4. Conclusion sur l'influence du mélange gazeux.....	156
2.2. Comparaison des matériaux de cathode	157
2.2.1. Mesures électriques et électrochimiques.....	157
2.2.2. Analyse par diffraction des rayons X de $Pr_2NiO_{4+\delta}$	160
2.2.3. Analyses de gaz	161
2.2.4. Conclusion sur l'influence du matériau de cathode	163
3. Etude de monocellules : influence de l'épaisseur de l'électrolyte.....	163
3.1. Epaisseurs étudiées	164
3.2. Mesures électriques et électrochimiques	165
3.3. Analyses de gaz et taux de conversion des HC.....	169
3.4. Conclusions sur l'influence de l'épaisseur.....	169
4. Passage à l'échelle du stack.....	170
4.1. Description du banc de test de la configuration stack.....	171
4.2. Etude des monocellules carrées 5x5 cm ² - Etude de la distribution de gaz	174
4.2.1. Protocole de mesure.....	174
4.2.2. Distribution de gaz par des grilles	174
4.2.3. Distribution de gaz par des canaux	179
4.2.4. Conclusions de l'étude sur monocellule	182
4.3. Test en stack.....	182
4.3.1. Montage des stack 2 cellules.....	182
4.3.2. Résultats obtenus	183
5. Conclusions.....	186
Conclusion générale et perspectives	189
Références bibliographiques	193
Annexes.....	205

Introduction générale

Le marché automobile, malgré un léger recul des ventes en Europe dû au contexte économique actuel, est en perpétuelle croissance. A titre d'exemple, le parc automobile français se compose à ce jour de plus de 38 millions de véhicules contre seulement 2 millions au 1^{er} janvier 1950 [1]. A cette croissance s'associe la déplétion de la ressource principale d'énergie : le pétrole. Une pénurie est d'ores et déjà annoncée pour les années à venir et, pour l'instant, aucune alternative remplaçant totalement le pétrole ne s'est imposée sur le marché. En parallèle, les normes limitant les émissions de gaz polluants tels que le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote et les hydrocarbures, se durcissent. Ces émissions, nocives pour l'homme et l'environnement, sont principalement dues à une faible efficacité du moteur à combustion entraînant ainsi une consommation plus importante du carburant. Des systèmes de dépollution par catalyse dont l'efficacité est reconnue, sont implantés depuis une trentaine d'années dans le pot d'échappement des véhicules, mais le problème initial n'est toutefois pas solutionné.

Les véhicules à moteurs à essence n'étant pas remplaçables dans l'immédiat par une autre technologie, les recherches se sont orientées vers le développement de systèmes capables de valoriser l'énergie perdue dans les gaz d'échappement en vue d'améliorer l'efficacité énergétique des véhicules.

Le projet de la thèse est de développer un tel système en utilisant la technologie des piles à combustible. Cet outil de conversion de l'énergie chimique des gaz d'échappement en électricité, permettrait de diminuer les émissions de gaz polluants en complément du catalyseur tout en améliorant l'efficacité énergétique des véhicules.

Différents types de piles existent, les plus courants étant les piles à membrane polymère appelées PEMFC pour Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell et les piles à électrolyte solide appelée SOFC pour Solid Oxide Fuel Cells. Bien que le premier type soit une alternative actuellement en cours d'étude pour remplacer le moteur à explosion, elles fonctionnent à basse température (100-200°C) et ne sont pas adaptées pour un fonctionnement en sortie de moteur. Le second type nécessitant des températures supérieures à 400 °C a donc été choisi pour notre étude.

Utilisée en configuration monochambre, dont le principe sera développé dans le premier chapitre de la thèse, la pile SOFC serait incorporée en stack de plusieurs cellules en sortie de

moteur à essence. La configuration monochambre permet de s'affranchir de certains verrous technologiques de la configuration classique tels que la nécessité d'avoir une séparation en deux compartiments étanches, réduisant ainsi la taille des montages et simplifiant l'incorporation du dispositif dans le pot d'échappement.

Ce projet, débuté en 2010, s'est déroulé en collaboration entre le département PRESSIC du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et les départements DTNM/LPCE et DTBH/LTH du CEA LITEN de Grenoble, spécialisés respectivement en mise en forme et essais de cellules SOFC. Il a été financé par le Cluster Energies de la Région Rhône Alpes.

Initialement spécialisé dans la technologie des capteurs de gaz, le département PRESSIC a développé son expertise dans le domaine des piles à combustible SOFC monochambres basées sur un principe similaire aux capteurs.

Les premiers travaux réalisés par David Rotureau qui a soutenu sa thèse en 2005 [2], ont donné lieu à une validation de la faisabilité du système sous un mélange méthane/oxygène en étudiant une cellule Ni-YSZ/YSZ/LSM. La thèse suivante réalisée par Sorina Udriou [3] a permis l'amélioration des performances sous un mélange propane/oxygène jusqu'à une dizaine de mW.cm^{-2} en étudiant divers matériaux d'électrolyte et d'électrodes en géométrie co-planaire. Geoffroy Gadacz [4] a approfondi la compréhension du fonctionnement de l'anode Ni-CGO. En travaillant en architecture électrolyte support avec les électrodes en faces opposées, les performances d'une cellule Ni-CGO/CGO/BSCF-CGO ont pu atteindre 35 mW.cm^{-2} . La dernière thèse en date sur les piles à combustible monochambre est la thèse de Damien Rembelski soutenue en 2012 [5]. Impliqué dans le projet MonoPac500 soutenu par l'Ademe visant à valoriser le méthane contenu dans le gaz naturel comme combustible de piles SOFC, il a notamment développé des cellules en architecture anode-support Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO pouvant atteindre des densités de puissance de l'ordre de 160 mW.cm^{-2} .

Ces résultats bien qu'encourageants se révèlent encore inférieurs à ceux couramment obtenus avec des piles à combustible SOFC conventionnelles, le point limitant leur mise en œuvre étant principalement le taux d'utilisation du combustible relativement faible.

L'utilisation des piles SOFC monochambres pour une application de récupération d'énergie permet de s'affranchir de ce défaut principal. Le but principal de ce projet est en effet de diminuer les rejets d'hydrocarbures imbrûlés dans l'atmosphère en les réutilisant comme combustible.

Basée sur les recherches antérieures d'un groupe de chercheurs japonais, la thèse présentée dans ce mémoire a pour but d'optimiser les résultats obtenus dans leurs articles en modifiant

différents paramètres : la géométrie de pile et les matériaux d'électrolyte et d'électrode. Le mélange gazeux choisi pour l'étude représente une composition représentative des gaz d'échappement en sortie de catalyseur, très diluée en combustible. Différentes compositions variant selon la quantité d'oxygène ont été étudiées.

Le projet vise à développer des cellules à l'échelle du laboratoire pour terminer sur l'élaboration d'un démonstrateur de plusieurs cellules à l'échelle industrielle. Les travaux seront présentés en quatre parties dans la suite de ce mémoire de thèse.

Un état des technologies principales existant pour la dépollution et la récupération d'énergie au sein des lignes d'échappement des moteurs à essence sera présenté dans la première partie du chapitre 1. Un approfondissement sur l'utilisation de la pile SOFC, conventionnelle et monochambre, comme outil de dépollution et de récupération d'énergie sera également proposé dans ce chapitre, suivi d'un état des recherches réalisées sur les piles SOFC en configuration monochambre.

Le second chapitre sera axé sur l'étude du mélange gazeux seul et des matériaux d'électrodes sous ce mélange. Relativement complexe, le mélange gazeux fera l'objet d'une étude pour déterminer ses conditions de stabilité. Quatre matériaux de cathode seront comparés en regard de leur stabilité chimique et de leur activité catalytique vis-à-vis du mélange gazeux de l'étude. Le matériau d'anode sera également caractérisé en terme d'activité catalytique vis-à-vis du mélange de gaz. Cette étude permettra de fixer des conditions de fonctionnement requises pour l'étude en pile complète.

Le troisième chapitre décrira les différentes méthodes employées pour la mise en forme des cellules ainsi que les protocoles de traitement thermique et de réduction utilisés. Une étude sur la densification de la couche d'électrolyte sérigraphiée sera notamment présentée. Une partie de ce chapitre sera consacrée à la mise en forme de cellules carrées à l'échelle supérieure.

Le quatrième chapitre développera les essais des monocellules de petit diamètre et les différents paramètres modifiés pour améliorer les performances électriques : la composition du mélange, le matériau de cathode et l'épaisseur de l'électrolyte. Ce chapitre sera conclu par les premières études réalisées sur des cellules carrées de dimension supérieure en monocellule ainsi qu'en stack de deux cellules.

Chapitre 1 – Bibliographie

Dans le contexte environnemental actuel, les constructeurs automobiles se voient dans l'obligation d'améliorer les rendements énergétiques et les systèmes de dépollution afin de respecter les normes écologiques en vigueur.

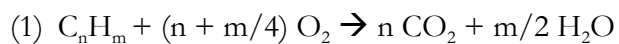
Les différents systèmes utilisés actuellement pour diminuer les émissions polluantes et améliorer l'efficacité énergétique des moteurs sont exposés dans la première partie de ce chapitre. Une attention toute particulière est portée aux procédés de récupération d'énergie et de dépollution par une pile à combustible SOFC dans la deuxième partie de ce chapitre. Ils permettent en effet, à la différence des autres techniques utilisées actuellement, de diminuer les émissions d'hydrocarbures imbrûlés dans l'atmosphère et de les convertir en énergie électrique. L'avantage apporté par l'utilisation de la pile à combustible SOFC monochambre par rapport à la pile SOFC dite classique dans ce procédé est également développé dans cette même partie. Enfin, après une étude bibliographique sur les différentes évolutions dans le domaine des SOFC monochambres, les perspectives d'amélioration par rapport aux études déjà menées sur le procédé de dépollution et de récupération d'énergie par une pile SOFC monochambre sont exposées.

1. Principaux procédés de dépollution et de récupération d'énergie en sortie de moteur automobile

1.1. Défis technologiques dans le secteur automobile

Le rendement des moteurs à essence, c'est-à-dire le rapport entre la puissance mécanique délivrée et la puissance thermique fournie au moteur, n'est généralement pas supérieur à 30 % pour des véhicules communs, voire 15 % car le moteur ne fonctionne que rarement dans sa plage de rendement optimal. Une perte importante d'énergie thermique (environ 40%) se produit au sein même du moteur, lors du cycle de Carnot à quatre temps (admission, compression-allumage, combustion-détente, échappement). Cette énergie est dissipée en grande partie sous forme de chaleur dans les gaz d'échappement [6].

La faible efficacité des moteurs entraîne une consommation importante du combustible et des émissions plus abondantes de gaz d'échappement. En théorie, au sein du moteur, se produit la combustion complète des hydrocarbures (1) ne rejetant que du dioxyde de carbone et de l'eau.



Cependant, en raison de la présence d'additifs dans les carburants, de l'utilisation d'air pour la combustion et non d'oxygène pur, d'anomalies de la richesse du mélange et de variations de température, les hydrocarbures ne sont pas entièrement consommés et des réactions parasites à la combustion complète ont lieu. En résultent des émissions de gaz d'échappement constituées de :

- Dioxyde de carbone, CO_2
- Azote, N_2
- Eau, H_2O
- Hydrocarbures imbrûlés, HC
- Oxygène, O_2
- Monoxyde de carbone, CO
- Dioxyde de soufre, SO_2
- Oxydes d'azote, NO_x

Les émanations de gaz d'échappement (CO , HC , NO_x , SO_2) sont toxiques pour l'homme, irritant les voies respiratoires, provoquant des maladies voire la mort et peuvent être néfastes pour l'environnement. En effet, certains de ces gaz contribuent à l'augmentation de l'effet de serre responsable du réchauffement climatique : le CO_2 ; le CO s'oxydant en CO_2 une fois dilué dans l'atmosphère ; les NO_x et les HC imbrûlés, précurseurs de l'ozone.

Les émissions des gaz les plus nocifs, le CO , les NO_x et les HC imbrûlés, font l'objet de réglementations dans de nombreux pays. En Europe, les normes Euro se succédant depuis 1992 pour les véhicules légers à essence, fixent les limites maximales de rejets polluants [7]. La dernière norme en date est l'Euro 5, en vigueur depuis 2009 ; la prochaine (Euro 6) prendra effet en 2014. Les exigences en termes d'émission de gaz toxiques au kilomètre sont de plus en plus contraignantes au fur et à mesure des normes, elles sont exposées dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1. Evolution des limites d'émission de gaz toxiques selon les normes Euro 1 à Euro 6. Toutes les valeurs sont exprimées en mg/km [7]

Gaz émis	Euro 1 (1992)	Euro 2 (1996)	Euro 3 (2000)	Euro 4 (2005)	Euro 5 (2009)	Euro 6 (2014)
CO	2720	2200	2200	1000	1000	1000
NO_x	-	-	150	80	30	60
HC total	-	-	200	100	100	100
HC non méthaniques	-	-	-	-	68	68

Ainsi, pour répondre à cette demande croissante de diminution des émissions polluantes, des systèmes catalytiques de plus en plus perfectionnés ont été intégrés dans la ligne d'échappement de chaque véhicule à essence. Le catalyseur trois voies est le système actuellement le plus répandu ; il a pour rôle de diminuer les émissions polluantes en oxydant les hydrocarbures imbrûlés en dioxyde de carbone et eau, le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone tout en réduisant les oxydes d'azote en azote. Son fonctionnement est explicité dans la partie 1.2 de ce chapitre. Cependant, son efficacité n'est pas totale et son coût est relativement élevé car il est constitué en grande partie de métaux précieux. De plus, ce catalyseur ne permet pas de diminuer les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, responsables de l'augmentation de l'effet de serre ni les émanations de dioxyde de soufre.

La raréfaction du pétrole ainsi que le durcissement des normes réglementant les émissions de gaz polluants ont orienté les recherches vers l'amélioration de l'efficacité énergétique des véhicules en parallèle des travaux sur les technologies de dépollution. Des solutions au sein du moteur lui-même sont d'ores et déjà disponibles pour diminuer les pertes thermiques (« downsizing ») et l'utilisation d'un carburant de meilleure qualité tend à diminuer les émissions de dioxyde de soufre notamment. La concentration volumique de SO_2 dans la composition des essences a en effet été vue à la baisse ces dernières années, n'étant plus que de 10 ppm depuis 2009.

Des systèmes de récupération d'énergie sont actuellement en cours d'étude pour améliorer le rendement énergétique. Pour des raisons de confort et de sécurité, la demande en énergie électrique au sein d'un véhicule est en pleine croissance. La consommation électrique des véhicules actuels est comprise entre 1 et 5 kW, les technologies de conversion d'énergie constitueraient un apport supplémentaire d'énergie électrique. Dans ce cas, l'énergie perdue par le moteur, qu'elle soit thermique ou chimique, est récupérée et transformée en énergie électrique. Les procédés développés pour cette application sont décrits dans les parties 1.3 et 2 de ce chapitre.

1.2. Procédé de dépollution : le catalyseur trois voies

Utilisés depuis les années 70, les systèmes catalytiques constituent le principal procédé de post-traitement des gaz en sortie de moteur dans le transport routier. Initialement, des billes d'alumine imprégnées de métaux nobles (Pt, Pd) étaient utilisées pour diminuer les émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés en sortie de moteur. Vers 1975, ces billes, dont l'attrition causée par les vibrations et le débit de gaz fluctuant était problématique, ont été remplacées par des réacteurs monolithiques, présentant une plus grande surface géométrique, une plus faible résistance au passage des gaz d'échappement ainsi que de meilleures propriétés thermiques et mécaniques. A la fin des années 70, les réglementations visant à diminuer les émissions d'oxydes d'azote ouvrent la voie à la catalyse trois voies, convertissant simultanément les trois types de polluants réglementés (CO , HC , NO_x). Principalement employée dans les véhicules à essence, cette technologie a fait l'objet de recherches approfondies afin de s'adapter aux normes d'émissions de plus en plus sévères.

1.2.1. Principe de fonctionnement

Selon son nom, le catalyseur trois voies a pour rôle de diminuer les émissions des gaz réglementés en sortie de moteur selon trois voies simultanées (figure 1-1) :

- L'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone,

- L'oxydation des hydrocarbures imbrûlés en dioxyde de carbone et en eau,
- La réduction des oxydes d'azote en azote.

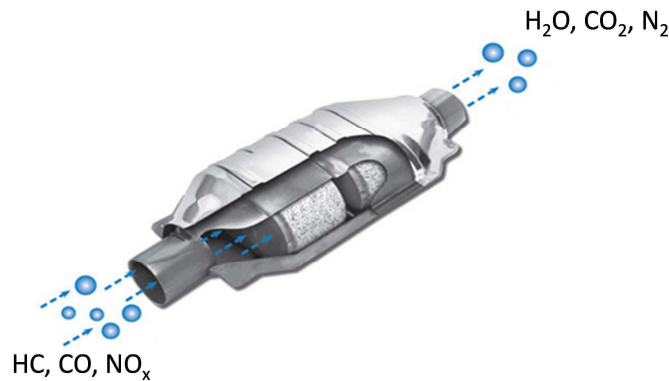
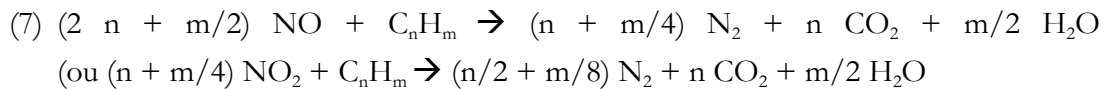
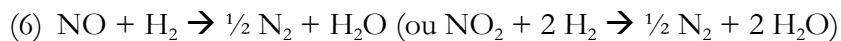
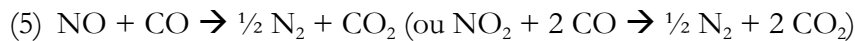
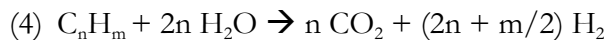
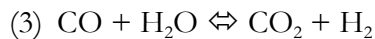
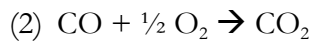


Figure 1-1. Le catalyseur trois voies

Ces trois étapes peuvent être réalisées par les différentes réactions chimiques décrites par les réactions (1) à (7).



Pour effectuer cette conversion simultanée, un contrôle de la richesse du mélange gazeux est nécessaire, elle correspond à l'inverse du rapport de masse entre air et carburant présents dans la chambre de combustion noté λ . L'activité maximale de conversion pour chacun des gaz n'est observée que lorsque la valeur de λ est égale à 1.

En mélange pauvre ($\lambda > 1$), le rendement d'élimination des oxydes d'azote diminue, tandis qu'en mélange riche ($\lambda < 1$), l'efficacité des oxydations du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrûlés est réduite. Une sonde à oxygène, appelée sonde lambda, implantée en amont du catalyseur permet de quantifier ce rapport. La quantité de carburant injectée est ainsi adaptée pour maintenir le rapport λ autour de 1 dans ce qui est appelé une fenêtre de fonctionnement ou fenêtre de richesse permettant une élimination optimale des polluants (figure 1-2).

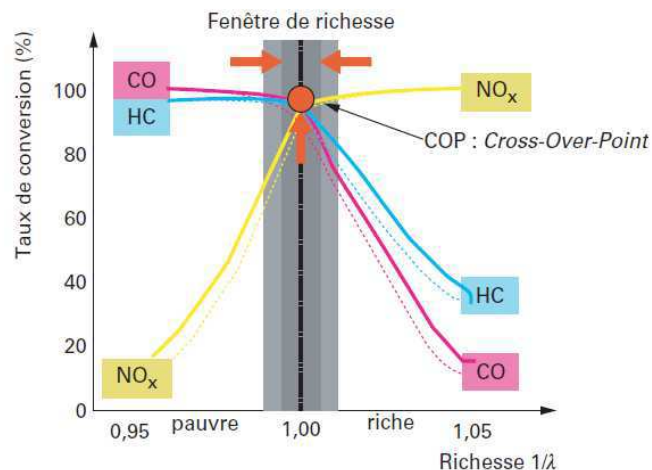


Figure 1-2. Evolution des taux de conversion des gaz toxiques en fonction de la richesse. [8]

D'une façon générale, le catalyseur est composé d'un substrat en céramique ou métallique, sur lequel est enduite une couche active, également appelée washcoat, composée de différents oxydes et de métaux précieux.

1.2.2. Le substrat

Le substrat généralement utilisé dans les lignes d'échappement est un monolithe composé de plusieurs passages de gaz, appelé « nid d'abeille » pour sa structure comparable aux alvéoles d'abeilles. Il peut être composé de céramique (en cordiélite, la plupart du temps) ou de métal (acier inoxydable, alliages métalliques, etc.), mais bien que les monolithes métalliques présentent de meilleures propriétés, ils sont moins utilisés que les monolithes céramiques qui présentent un meilleur rapport coût/performance [9, 10].

Le monolithe type utilisé pour la catalyse automobile est obtenu par extrusion de la céramique puis calcination à 1400°C, il est constitué de petits canaux parallèles généralement de section carrée dont la taille est comprise entre 0,5 et 4 mm [8] (figure 1-3).

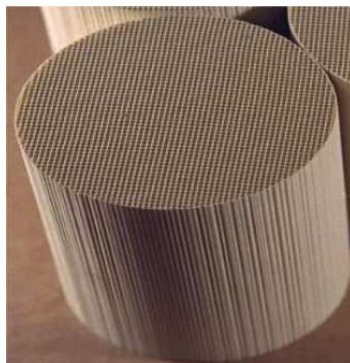


Figure 1-3. Photographie d'un monolithe de cordiérite extrudé en nid d'abeille

1.2.3. La partie active : le washcoat

La surface interne des canaux du substrat est enduite d'une ou plusieurs fines couches (20 à 40 μm) d'un revêtement actif pour la catalyse (figure 1-4). Les gaz toxiques s'adsorbent sur les sites catalytiques du washcoat, s'oxydent ou se réduisent pour former les gaz non toxiques émis en sortie de catalyseur.

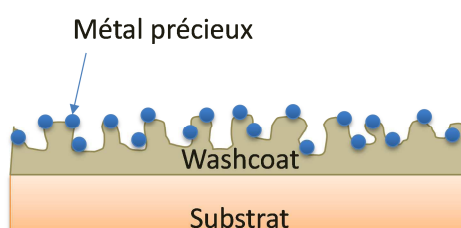


Figure 1-4. Schéma en coupe d'un washcoat

La formulation de l'enduction est composée généralement d'un ou plusieurs métaux nobles à l'échelle de nanoparticules dispersées sur un support à haute surface spécifique.

1.2.3.1. Le support : les oxydes

Généralement, l'alumine sous sa phase γ est le composant majoritaire de la formulation de l'enduit (50 à 80%). Elle présente des surfaces spécifiques comprises entre 100 et 200 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ permettant une bonne dispersion des métaux précieux.

Un autre type d'oxyde est couramment utilisé dans la formulation classique du washcoat d'un catalyseur trois voies, il s'agit de matériaux jouant un rôle de stockage de l'oxygène. En plus du système d'injection de carburant en fonction des écarts de λ , des composés capables de capter et relâcher l'oxygène ont été ajoutés à la composition du catalyseur pour réguler les perturbations de la composition de gaz et la maintenir à une richesse optimale. La cériine CeO_2

s'est imposée comme un matériau de choix grâce à ses propriétés d'oxydoréduction importantes *via* le couple redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Les oxydes mixtes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ sont actuellement les plus étudiés, l'insertion de zirconne permettant une plus grande mobilité de l'oxygène du réseau [8, 11].

1.2.3.2. Le catalyseur : les métaux précieux

Initialement, les métaux de transition (Ni, Cu, Co, Fe) sont étudiés pour catalyser les réactions d'oxydation du CO et des HC imbrûlés car leur coût est moins élevé que les métaux nobles. Cependant, de par leur sensibilité à l'empoisonnement (Pb, espèces soufrées...) et leur faible durabilité, ils n'étaient pas adaptés au fonctionnement en sortie de moteur [8, 12].

Les recherches se sont ensuite portées sur les métaux nobles, en raison de leur bonne activité catalytique, leur excellente stabilité thermique, leur faible tendance à réagir avec les matériaux du support (en comparaison avec les métaux de transition) et leur capacité à résister à la pollution par le soufre. Parmi ce groupe, seuls le platine, le palladium et le rhodium font couramment partie des formulations catalytiques. Le ruthénium, l'iridium et l'osmium ont une forte tendance à former des oxydes volatils [12].

1.2.4. Défis technologiques

La performance actuelle de ces catalyseurs atteint au mieux 98% de conversion des gaz polluants. Il reste tout de même des améliorations à apporter pour obtenir une conversion totale des émissions toxiques, réduire les risques de désactivation du catalyseur et diminuer la température d'amorçage (light-off) correspondant à la température à laquelle le taux de conversion atteint 50% (figure 1-5). De plus, les métaux précieux représentent plus de 50% du coût total du catalyseur, les études menées actuellement ont, entre autres, pour objectif de réduire les coûts en diminuant la charge en métaux nobles. Par exemple, la dispersion des nanoparticules peut être améliorée afin d'optimiser le nombre de sites actifs accessibles aux gaz et diminuer le risque de coalescence des particules métalliques entre elles.

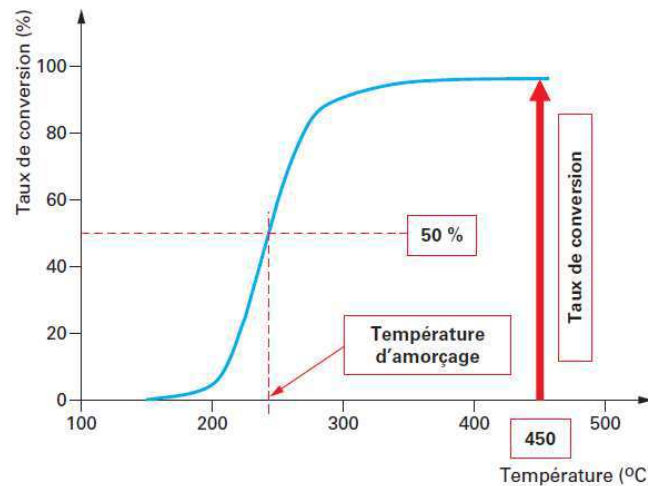


Figure 1-5. Température d'amorçage (ou light-off) d'un catalyseur trois voies [8]

Parallèlement aux modifications intrinsèques du catalyseur, des paramètres externes peuvent être améliorés pour permettre une meilleure dépollution. Ainsi, le contrôle de la richesse en temps réel du mélange gazeux par un système embarqué (OBD: On Board Diagnostic) ou encore l'augmentation de qualité des lubrifiants et des carburants sont des facteurs envisageables pour l'amélioration continue du post-traitement des émissions gazeuses.

Un point crucial pour l'optimisation du fonctionnement du catalyseur est son emplacement sur la ligne d'échappement. En effet, la performance du catalyseur dépend fortement de la température. La température d'amorçage étant aux alentours de 250°C, il faut environ deux minutes pour que le catalyseur puisse fonctionner correctement et les plus fortes émissions d'hydrocarbures se produisent durant ce laps de temps. Trois configurations illustrées en figure 1-6 sont classiquement adoptées au sein du pot d'échappement pour optimiser la dépollution [13] :

- Position sous plancher (figure 1-6, case 1) : C'est la position dite « classique » du catalyseur. Il convertit les gaz polluants en régime établi à des températures de l'ordre de 500°C. Son temps d'amorçage est de l'ordre de deux minutes
- En sortie du collecteur d'échappement (figure 1-6, case 2) : à cet emplacement, le catalyseur atteint sa température d'amorçage en une dizaine de secondes. Cependant, soumis à de plus fortes températures (en régime établi, des températures de l'ordre de 1000°C peuvent être atteintes), la coalescence des métaux et des oxydes est favorisée ; la formulation doit donc être adaptée à ces contraintes

- Un pré-catalyseur (figure 1-6, case 3) couplé avec un catalyseur sous plancher, traditionnellement de taille réduite pour éviter les pertes d'énergie thermique, peut être utilisé en sortie directe de moteur. Il permet d'oxyder les HC lors du démarrage à froid

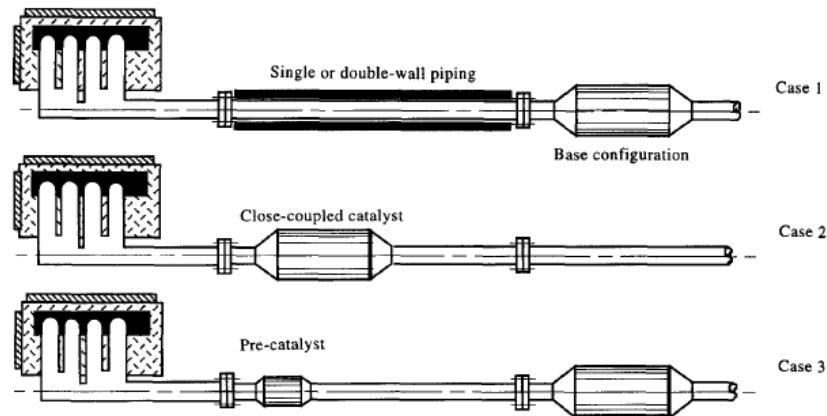


Figure 1-6. Trois positions classiques du système de dépollution sur la ligne de gaz d'échappement. Case 1 : position sous plancher, case 2 : position en sortie du collecteur d'échappement, case 3 : pré-catalyseur associé à un catalyseur sous plancher [13]

D'autres stratégies peuvent être abordées pour diminuer les émissions importantes d'hydrocarbures au démarrage. Par exemple, l'incorporation d'un catalyseur d'appoint chauffé électriquement en amont du catalyseur principal permet un amorçage plus rapide [12, 14]. L'utilisation de pièges à HC est également étudiée : les hydrocarbures imbrûlés sont capturés lors des premières minutes et libérés dès que le catalyseur est opérationnel.

1.3. Procédés de récupération d'énergie

En parallèle à l'amélioration du rendement de combustion et à l'action de dépollution réalisée par le catalyseur trois voies, des recherches sur des outils de récupération d'énergie sont menées afin de diminuer notamment la consommation de carburant. Sachant que 30 % de l'énergie fournie initialement au moteur est perdue en énergie thermique à travers les gaz d'échappement, les procédés permettant de convertir cette énergie perdue en une énergie utile, électrique par exemple, font l'objet d'études approfondies. Les deux techniques les plus répandues sont les générations d'électricité par effet thermoélectrique et par cycle de Rankine.

1.3.1. Thermoélectricité

1.3.1.1. Principe de fonctionnement

Les générateurs thermoélectriques sont basés sur le phénomène appelé effet Seebeck découvert par Thomas Seebeck en 1821. Leur principe de fonctionnement consiste à convertir l'énergie thermique en énergie électrique par la création d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température.

L'unité du générateur est appelée thermocouple, elle est composée de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p l'autre de type n, reliés entre eux par un conducteur métallique (figure 1-7). Sous l'effet de la chaleur absorbée par un des deux côtés du générateur thermoélectrique, les porteurs de charges des semi-conducteurs, qu'ils soient de type p (trous) ou n (électrons), commencent à diffuser à l'intérieur du matériau vers le côté froid du module créant ainsi une différence de potentiel entre les deux pôles du générateur.

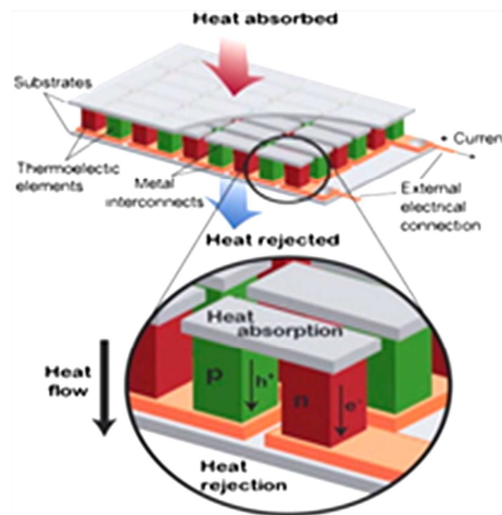


Figure 1-7. Schéma de principe d'un générateur thermoélectrique [15]

1.3.1.2. Insertion en sortie de moteur

Diverses positions peuvent être adoptées pour l'incorporation du générateur [16]:

- En sortie directe du moteur, où la température est de l'ordre de 1000°C
- En sortie du collecteur d'échappement, avant le catalyseur trois voies, où la température se situe aux alentours de 800°C
- Après le catalyseur trois voies, où la gamme de température s'étend de 200 à 600°C

Depuis peu, les constructeurs automobiles tendent à favoriser les études en sortie de catalyseur trois voies car les performances du système de dépollution peuvent être affectées par

une réduction de température en amont. Des études ont d'ores et déjà été menées et des prototypes élaborés par plusieurs constructeurs automobiles ; une commercialisation est envisagée sous peu [17]. De récentes études par General Motors ont notamment fait état d'une puissance de plus de 700 W [18].

1.3.1.3. Défis technologiques

Les générateurs thermoélectriques présentent des avantages indéniables comme l'absence de bruit généré pendant le fonctionnement, leur grande fiabilité et l'absence d'émissions de gaz nocifs. Cependant, les rendements électriques restent encore assez faibles (généralement inférieurs à 5%). L'optimisation du procédé passe notamment par des recherches sur des matériaux semi-conducteurs plus performants, ou encore le « design » du générateur.

1.3.2. Cycle de Rankine

1.3.2.1. Principe de fonctionnement

Le cycle de Rankine est, au même titre que le cycle de Carnot, un cycle thermodynamique en quatre temps composés de deux isobares et deux adiabatiques. Il permet la création d'une énergie électrique par la détente d'un fluide dans une turbine.

Le cycle, parcouru dans le sens moteur est composé des quatre transformations suivantes et illustré en figure 1-8 :

1→2 : Compression adiabatique et réversible (isentropique) : le fluide de travail est pompé et monté en pression. Etant donné que le fluide est sous sa forme liquide à ce point, cette étape nécessite peu d'énergie

2→3 : Vaporisation isobare et irréversible : le fluide sous pression entre dans un évaporateur dans lequel il est chauffé à pression constante par une source de chaleur externe, dans le cas présent : les gaz d'échappement

3→4 : Détente adiabatique et réversible (isentropique) : la vapeur se détend à travers une turbine générant de l'électricité

4→1 : Liquéfaction isobare et irréversible : un condenseur libère la chaleur du fluide et le liquéfie pour redémarrer le cycle.

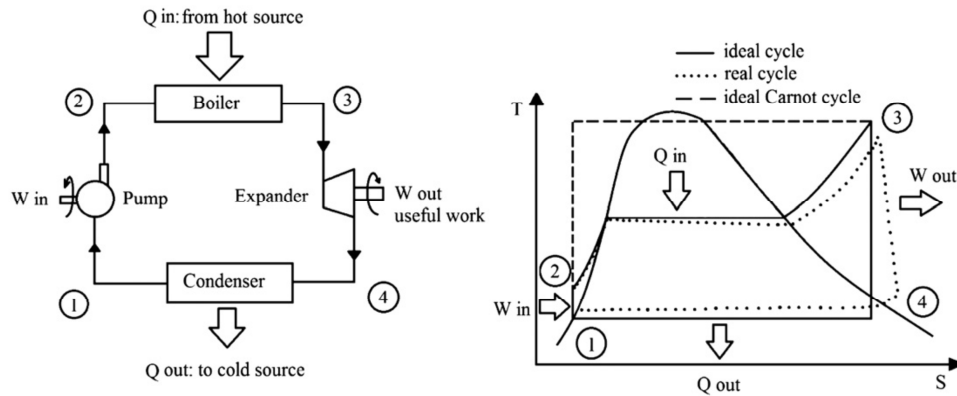


Figure 1-8. Cycle de Rankine : schéma et diagramme Température (T)-Entropie (S)
[15]

1.3.2.1. Insertion en sortie de moteur

L'intégration en sortie de moteur d'un système de Rankine pourrait permettre de diminuer de près de 20% la consommation de combustible [19]. L'évaporateur utilisant la chaleur provenant des gaz d'échappement peut être situé à plusieurs endroits : en sortie de catalyseur ou en sortie directe de moteur, dans ces cas les températures seront très différentes. Plusieurs autres concepts variant selon les éléments du système ou la position dans la ligne d'échappement existent.

Les premières études de l'utilisation du cycle de Rankine pour la récupération d'énergie datent des années 70 ; une amélioration de 12,5 % de la consommation de combustible avait été démontrée [20]. BMW [21] s'intéresserait actuellement à ce système mais aucune commercialisation n'est annoncée pour le moment.

1.3.2.2. Défis technologiques

L'un des défis technologiques majeurs de ce type de système est le choix du fluide de fonctionnement. Il déterminera la température d'évaporation et l'efficacité du système. L'eau peut être employée comme fluide de travail mais nécessite des températures trop élevées pour l'application visée. Les fluides organiques sont généralement préférés car ils ont une plus faible énergie de vaporisation et entraînent une meilleure efficacité du cycle de Rankine [15]. L'un des aspects limitant de cette technologie est son coût de fabrication.

2. La pile SOFC comme procédé de dépollution et de récupération d'énergie

Les systèmes existant de récupération d'énergie n'utilisant que l'énergie thermique ne permettent pas une réduction des émissions polluantes. Des systèmes de puissance auxiliaire et de récupération d'énergie chimique ont été développés ces dernières années. Le procédé qui sera exposé dans la suite de ce chapitre utilise la technologie des piles à combustible à oxyde solide, également appelée SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell.

2.1. SOFC conventionnelle

Découvert en 1838 par Christian Friedrich Schönbein, le principe de base d'une pile à combustible est de transformer l'énergie chimique des gaz combustible et comburant en énergie électrique. Usuellement, l'hydrogène est utilisé comme combustible et l'oxygène pur ou l'oxygène de l'air est utilisé comme comburant.

Il existe divers types de piles à combustible différenciés principalement par la nature de leur électrolyte :

- Les piles à carbonates fondus MCFC
- Les piles alcalines AFC
- Les piles à acide phosphorique PAFC
- Les piles à membrane polymère PEMFC
- Les piles à méthanol directes DMFC
- Les piles à oxyde solide SOFC

Les piles les plus connues et les plus développées, notamment pour leurs performances prometteuses, sont les piles PEMFC fonctionnant à basse température (100-200°C) et les piles SOFC fonctionnant à plus haute température (600-900°C).

Pour son fonctionnement à haute température compatible avec les conditions au sein d'un échappement automobile, c'est la pile à oxyde solide SOFC qui sera développée dans la suite de ce chapitre.

2.1.1. Principe de fonctionnement

Une pile SOFC se définit comme un système électrochimique composé de trois couches solides : l'anode, l'électrolyte et la cathode. Son principe de fonctionnement est illustré en figure 1-9.

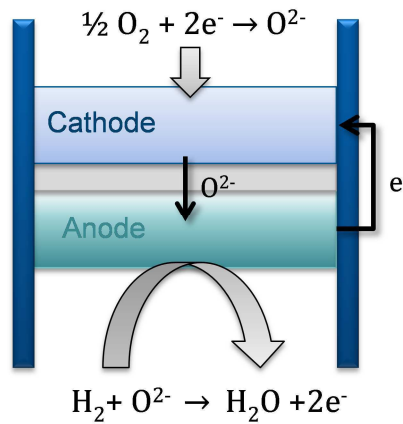
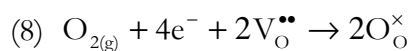


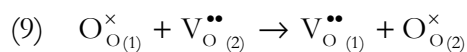
Figure 1-9. Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC

L'anode et la cathode sont contenues chacune dans un compartiment étanche dans lequel circule le gaz combustible (anode) ou comburant (cathode) et sont le siège des réactions électrochimiques. Poreuses, elles favorisent le passage du gaz pour permettre les réactions aux interfaces électrode-électrolyte. L'électrolyte dense, situé entre les deux électrodes, permet la conduction ionique de la cathode vers l'anode, isole électroniquement et permet l'étanchéité entre chaque compartiment. Pour la suite de la thèse, les piles seront symbolisées Anode/Electrolyte/Cathode, en considérant les matériaux utilisés.

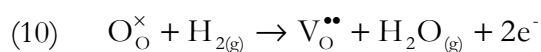
A la cathode, l'oxygène est réduit électrochimiquement selon la réaction (8) écrite selon la notation de Kröger et Vink :



Les ions oxygène diffusent ensuite à travers la couche dense d'électrolyte par sauts de lacunes (9). La conduction ionique est thermiquement activée, il est donc nécessaire d'atteindre des températures élevées pour l'initier.

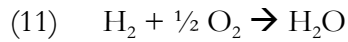


A l'interface anode-électrolyte, l'hydrogène s'oxyde selon la réaction électrochimique (10) par interaction avec les ions oxygène provenant de la cathode :

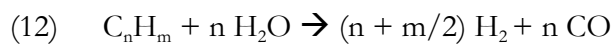


En parallèle, les électrons sont transférés de l'anode vers la cathode à travers un circuit extérieur induisant l'apparition d'un courant.

L'unique rejet des piles à combustible est l'eau formée par la réaction chimique globale de pile (11), de qui leur confère un avantage environnemental indéniable.



Dans ce paragraphe, l'hydrogène est considéré comme combustible ; il peut être formé par reformage préalable d'hydrocarbures. L'utilisation directe d'hydrocarbures est également possible et nécessite un reformage interne au compartiment anodique selon la réaction de reformage par l'eau (12) formant ainsi de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.



2.1.1.1. A l'équilibre

Le fonctionnement à l'équilibre d'une pile SOFC peut être exprimé thermodynamiquement en considérant l'enthalpie libre ΔG de la réaction (11). Ainsi, à température et pression constantes, l'enthalpie libre de réaction ΔG est transformée en électricité, elle est donc liée au travail électrique W_e maximal délivré selon l'équation 1-1:

$$\text{Equation 1-1.} \quad \Delta G = -W_e$$

Ce travail s'exprime en fonction de la différence de potentiel E , appelée également potentiel de Nernst et qui est la force électromotrice de la pile créée par la différence de potentiel électrochimique des ions oxygène entre les électrodes à l'équilibre, c'est-à-dire à courant nul (Equation 1-2) :

$$\text{Equation 1-2.} \quad W_e = zFE$$

Avec z le nombre d'électrons participant à la réaction (10) qui est égal à 2, et F la constante de Faraday.

L'équation 1-1 peut s'écrire :

$$\text{Equation 1-3.} \quad \Delta G = -2FE,$$

et le potentiel de Nernst, qui s'appellera dans la suite de ce chapitre tension en circuit ouvert ou OCV pour Open Circuit Voltage, peut s'exprimer :

$$\text{Equation 1-4.} \quad E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}^2(\text{cathode}) \times p_{\text{H}_2}(\text{anode})}{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{anode})}\right)$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, $p_{O_2}(\text{cathode})$ la pression partielle d'oxygène à la cathode, $p_{H_2}(\text{anode})$ la pression partielle d'hydrogène à l'anode et $p_{H_2O}(\text{anode})$ la pression partielle d'eau à l'anode.

En considérant le potentiel du couple oxydoréducteur O_2/O^{2-} à l'anode et à la cathode qui s'exprime selon l'équation 1-5, et sachant que le potentiel de Nernst est lié à la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyte, la tension en circuit ouvert peut également s'énoncer en fonction des pressions partielles d'oxygène au sein des compartiments cathodique et anodique (Equation 1-6):

$$\text{Equation 1-5.} \quad E_{\text{Anode ou Cathode}} = E_{\text{Anode ou Cathode}}^o + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^o}\right)$$

avec E^o le potentiel standard du couple O_2/O^{2-} , z le nombre d'électrons inclus dans la réaction d'oxydoréduction ici $z=4$ et p^o la pression standard ici $p^o=1\text{bar}$,

$$\text{Equation 1-6.} \quad E = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{p_{O_2}^{\text{cathode}}}{p_{O_2}^{\text{anode}}}\right)$$

Cette formulation du potentiel de Nernst permet d'illustrer le lien entre la tension en circuit ouvert et le gradient de pression partielle d'oxygène entre la cathode et l'anode. La tension en circuit ouvert sera d'autant plus élevée que la différence de pression partielle d'oxygène entre les deux électrodes est grande. Une étanchéité entre les deux compartiments est nécessaire afin d'éviter notamment que la pression d'oxygène côté anodique augmente et diminue donc l'OCV.

2.1.1.2. Sous polarisation

Lorsque la pile débite du courant, des phénomènes limitent les passages des espèces (gazeuses, ioniques et électroniques) créant des surtensions η et la tension aux bornes de la cellule s'écarte de la tension d'équilibre (Equation 1-7).

$$\text{Equation 1-7.} \quad E(i) = E - \sum \eta$$

Différents types de polarisation interviennent. Elles proviennent généralement des pertes ohmiques, sont liées au transfert de charge (polarisation d'activation) ou à la diffusion des espèces (polarisation de concentration).

Polarisation ohmique :

Classiquement, lorsqu'un courant circule au travers d'une matière, le matériau oppose au courant une résistance liée à ses propriétés intrinsèques de conductivité. Au sein d'une cellule SOFC, ces pertes sont communément appelées chutes ohmiques. D'origine multiple, elles sont liées à diverses résistances (résistance de l'électrolyte, des électrodes, de contact), la contribution

majeure provenant de la résistivité de l'électrolyte. Ces chutes ohmiques peuvent être exprimées selon la loi d'Ohm en considérant la somme des résistances :

Equation 1-8. $\eta_{ohm} = i \sum_j R_j$

Polarisation d'activation :

Cette polarisation est liée aux mécanismes électrochimiques présents aux zones de point triple (conducteur ionique – conducteur électronique – phase gazeuse) au sein des électrodes. Une énergie supplémentaire doit être apportée pour activer les réactions électrochimiques entraînant une surtension. L'influence de cette polarisation sur la tension globale dépend notamment de la température : plus la température sera élevée, moins la contribution à la surtension totale sera grande. La surtension d'activation η_{act} pour l'anode ou pour la cathode est liée d'une façon non linéaire à la densité de courant i par la relation de Butler-Volmer (Equation 1-9).

Equation 1-9.

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{\beta z F \eta_{act}(anode\ ou\ cathode)}{RT}\right) - \exp\left(-(1 - \beta) \frac{z F \eta_{act}(anode\ ou\ cathode)}{RT}\right) \right\}$$

avec β le coefficient de transfert, sans dimension, positif et inférieur à 1, et i_o la densité de courant d'échange.

Polarisation de concentration :

A forte polarisation, les réactions d'électrode deviennent cinétiquement contrôlées par le transport des espèces réactives ou produites. Il existe de ce fait une densité de courant limite, i_{al} pour l'anode et i_{cl} pour la cathode, correspondant à une pression partielle d'hydrogène ou d'oxygène proche de zéro à l'interface électrode/électrolyte ; la cellule est appauvrie en espèces réactives et la tension s'annule. La surtension de concentration η_{conc} comprenant les contributions des deux électrodes évolue de façon non linéaire avec la densité de courant i (Equation 1-10).

Equation 1-10. $\eta_{conc} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{al}}\right) - \frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{cl}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(1 + \frac{p_{H_2}^{anode} \times i}{p_{H_2O}^{anode} \times i_{al}}\right)$

Il est visible sur cette expression que lorsque la densité de courant atteint la valeur limite i_{al} ou i_{cl} , la surtension tend vers l'infini.

Les différentes polarisations ainsi que leur occurrence en fonction de la densité de courant sont illustrées en figure 1-10. Une déviation de l'OCV obtenue par rapport à l'OCV théorique est possible et a pour origine un électrolyte non idéal présentant des fuites ou une conductivité électronique. A faible densité de courant, les surtensions d'activation dominent. Compte tenu des températures de fonctionnement élevées des SOFC, la valeur de cette surtension est

relativement faible et la chute initiale qu'elle provoque est peu ou pas visible en général. A plus forte polarisation, ce sont les surtensions dues à la diffusion des espèces qui sont majoritaires.

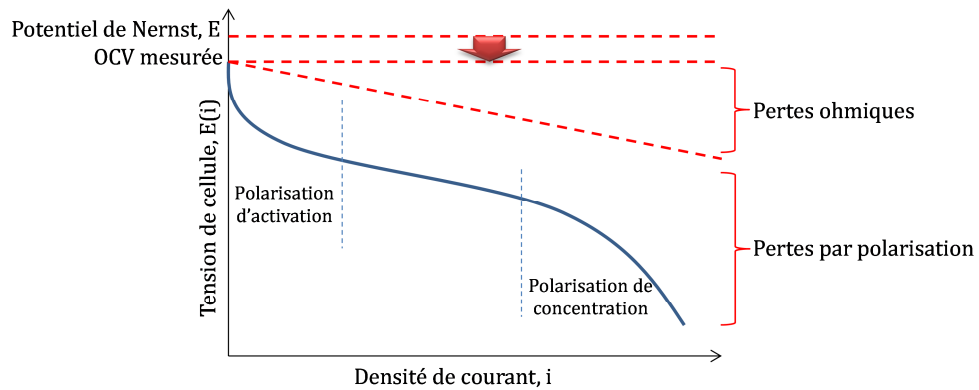


Figure 1-10. Evolution de la tension de cellule en fonction de la densité de courant

L'allure de la courbe de polarisation est fortement dépendante des caractéristiques des matériaux de cellule (conductivités électronique et ionique, propriétés électrocatalytiques...) et de leur microstructure. La densité de puissance P associée à la performance électrique de la pile en découle selon la formule courante (Equation 1-11) :

$$\text{Equation 1-11} \quad P = E(i) \times i$$

Une courbe typique de polarisation est schématisée en figure 1-11. La performance d'une cellule est évaluée en considérant le sommet de la courbe de densité de puissance en fonction de la densité de courant.

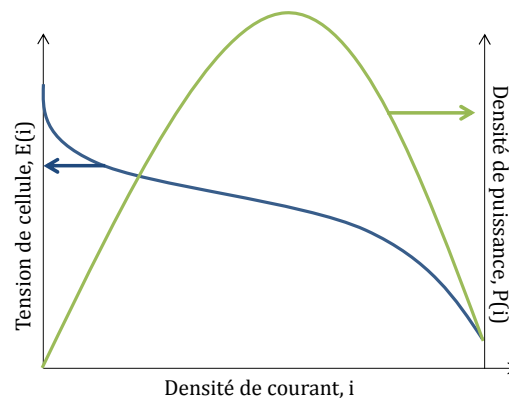


Figure 1-11. Courbe de polarisation et densité de puissance d'une cellule SOFC

2.1.2. Efficacité d'une pile à combustible SOFC

L'efficacité globale d'une pile SOFC s'évalue en considérant le produit de trois rendements différents :

- L'efficacité thermodynamique ε_{th}
- L'efficacité potentielle ε_v
- L'efficacité faradique ε_f

Efficacité thermodynamique :

Le rendement maximal d'une pile à combustible, dans des conditions réversibles, c'est-à-dire à l'équilibre, est donné par l'équation 1-12.

Equation 1-12.
$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Pour une pile à combustible fonctionnant à 800°C avec l'hydrogène comme combustible, ce rendement atteint théoriquement 76%.

Efficacité potentielle :

Soumis à d'importantes surtensions, le potentiel $E(i)$ de la pile s'écarte du potentiel réversible E , lorsque la cellule est sous polarisation. Le rendement obtenu dévie du rendement idéal défini précédemment. L'efficacité potentielle ε_v traduisant les pertes par polarisation constitue le second facteur du rendement global de la pile (Equation 1-13).

Equation 1-13.
$$\varepsilon_v = \frac{E(i)}{E}$$

Efficacité faradique :

La conversion incomplète des réactifs provoque une diminution du rendement de la pile. Le courant I_{th} est directement lié au débit molaire de combustible $dn(H_2)/dt$ par la relation 1-14.

Equation 1-14.
$$I_{th} = zF \frac{dn(H_2)}{dt}$$

Le rapport du courant débité I sur le courant théorique I_{th} si tous les réactifs initialement présents étaient consommés est appelé efficacité faradique ε_f (Equation 1-15). Ce facteur permet notamment de rendre compte du taux d'utilisation du combustible par la cellule.

Equation 1-15.
$$\varepsilon_f = \frac{I}{I_{th}}$$

2.1.3. Application à la génération d'électricité dans les véhicules

Le haut rendement de ce système de génération d'électricité (50 à 60%) couplé à ses faibles émissions polluantes et à sa capacité à fonctionner avec une grande variété de combustibles en

font un candidat idéal pour l'intégration dans les véhicules. Une utilisation en remplacement du moteur est encore à ce jour peu probable car les temps de mise en température sont encore relativement élevés [22]. A ce titre les SOFC sont supplantées par les PEMFC, au centre des recherches actuelles pour le développement de véhicules propres fonctionnant sous hydrogène.

Deux fonctionnements peuvent cependant être envisagés impliquant deux emplacements alternatifs :

- Un fonctionnement conjoint avec le moteur thermique en tant qu'unité de puissance auxiliaire (ou APU pour Auxiliary Power Unit)
- Un fonctionnement en complément du moteur thermique pour la dépollution et la récupération de l'énergie perdue dans les gaz d'échappement

2.1.3.1. Utilisation en tant qu'unité de puissance auxiliaire

Utilisée en parallèle du moteur et alimentée par le même carburant, la pile à combustible SOFC permettrait de fournir l'énergie électrique suffisante pour les instruments de bord au même titre que l'alternateur, jusque-là alimenté par l'énergie mécanique fournie par le moteur. Ce mode de fonctionnement permettrait de diminuer les pertes d'énergie associées au fonctionnement de l'alternateur. De par son rendement élevé, la pile SOFC peut fournir de grandes quantités d'électricité tout en diminuant la consommation de carburant globale.

Le dispositif complet se compose de l'empilement (ou stack) de SOFC couplé à un reformeur externe en amont convertissant le carburant (essence ou diesel) en hydrogène. Des équipements auxiliaires sont également nécessaires pour le fonctionnement du générateur ; des systèmes d'alimentation d'air, de management des gaz et également de recyclage de l'énergie thermique perdue par la pile complètent le montage.

Les études en APU ont employé les configurations classiquement étudiées dans le domaine des SOFC. Usuellement, deux principales familles de géométrie sont utilisées dans le design des piles à combustible SOFC :

- La géométrie tubulaire
- La géométrie planaire

Géométrie tubulaire :

Le design tubulaire, initié par Westinghouse Electric Corporation devenu maintenant Siemens Westinghouse Power Corporation, consiste en un support poreux extrudé en cylindre sur lequel est déposée la cathode. Les couches d'électrolyte, d'anode et le matériau d'interconnexion sont déposées successivement sur le tube par électrodéposition en phase

vapeur et pulvérisation. Injectés à une extrémité, le flux d'air circule à l'intérieur du tube et le combustible, en dehors. Lors du montage en stack, des feutres de nickel servent à connecter les différentes cellules (figure 1-12).

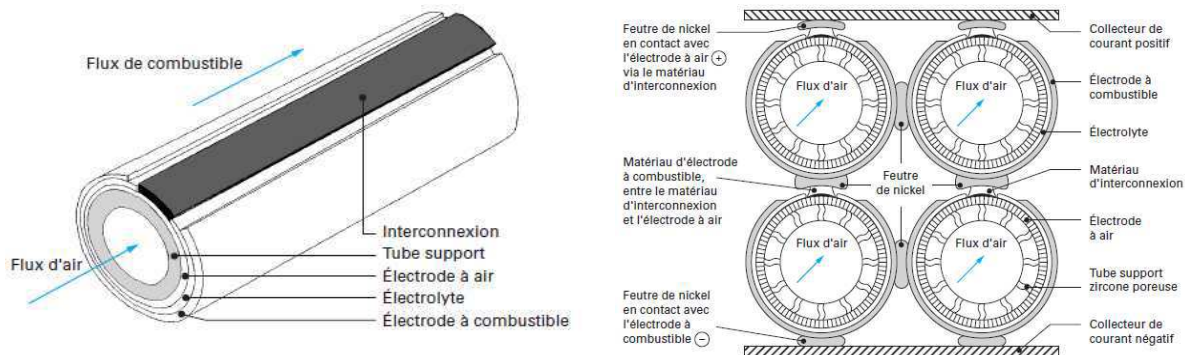


Figure 1-12. Géométrie tubulaire (Siemens-Westinghouse) et montage en stack correspondant [23]

Les piles tubulaires présentent une bonne tenue mécanique assurée par le substrat lui conférant une bonne durabilité, et aucun scellement n'est nécessaire entre les compartiments. Cependant, leur coût de fabrication et le temps de mise en température sont élevés et la puissance délivrée est faible ($200-300 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Cette technologie a été étudiée pour un fonctionnement en APU par Lee *et al.* en 2008 [24] et Sin *et al.* en 2011 [25] en utilisant l'anode comme support. Pour améliorer les performances et la résistance aux chocs thermiques, des tubes de plus faible diamètre ($< 2 \text{ mm}$) sont utilisés et de nouvelles méthodes de collectage de courant et de distribution des gaz sont développées. Le stack de six monocellules microtubulaires Ni-YSZ (zircone yttrée)/YSZ/LSM ($\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$)-LSCF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3,\delta}$) de Lee *et al.* [24] a délivré une puissance de 700 W à 750°C ce qui correspond à une densité de puissance de 380 mW.cm^{-2} . Une densité de puissance de $1,3 \text{ W.cm}^{-2}$ à 550°C a pu être atteinte en 2011 par Sin *et al.* [25] sur une monocellule microtubulaire Ni-CGO (cérine gadolinée)/CGO/LSCF ; aucun test en stack n'a cependant été réalisé.

Géométrie planaire :

Cette seconde géométrie est dorénavant la plus étudiée. Consistant en l'empilement plan des différentes couches fonctionnelles de la pile, elle permet d'utiliser des techniques de mise en forme simples et peu coûteuses telles que le coulage en bande ou la sérigraphie. L'électrolyte ou une des électrodes fait office de support mécanique (figure 1-13 a et b). L'interconnexion entre

les cellules dans les stacks est généralement assurée par des plaques métalliques qui permettent la distribution des gaz. La géométrie en anode support (figure 1-13 b) est la plus utilisée ; elle permet de réduire les pertes ohmiques liées au trajet de conduction ionique au sein de l'électrolyte. Une nouvelle géométrie est actuellement en cours de développement, il s'agit de la géométrie métal support qui permet de réduire l'épaisseur de tous les matériaux de la cellule (figure 1-13 c).

Plus compacte que la géométrie précédente, elle permet d'atteindre des densités de puissance plus élevées. Cependant, l'étanchéité entre les deux compartiments est un point délicat, en particulier à haute température à cause de la dilatation thermique des différents matériaux (pile et scellement).

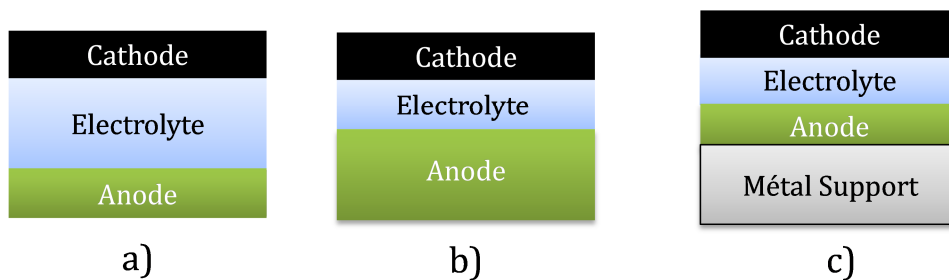


Figure 1-13. Géométries planaires : a) électrolyte support, b) anode support, c) métal support

La société Delphi en collaboration avec General Electric et BMW a été particulièrement productive dans ce secteur depuis le début des années 2000 [26]. Différentes générations de systèmes APU ont vu le jour en moins de 10 ans diminuant la taille globale du système de 75%. La cellule conventionnellement utilisée est constituée de Ni-YSZ/YSZ/LSCF et mesure 144 mm x 98 mm. Un stack de trente cellules a délivré des densités de puissance maximales de l'ordre de 500 à 800 mW.cm⁻² (figure 1-14, gauche). Leurs recherches ont abouti très récemment à la commercialisation d'une unité APU (figure 1-14, droite) intégrable dans les poids lourds alimentés au diesel et pouvant fournir environ 2 à 3 kW. L'unité composée de deux stacks de trente cellules possède un volume de 65 L et pèse 85 kg [27, 28].



Figure 1-14. Stack de 30 cellules et unité auxiliaire de puissance complète de la société Delphi [29]

Cette technologie APU est particulièrement intéressante à bord de véhicules de transport de marchandises ou de loisirs (camping-car) car ils nécessitent une production électrique à l'arrêt et d'importantes puissances. De plus, la taille importante du dispositif incorporé n'est pas une condition rédhibitoire dans ce type de véhicule.

Bien que la pile SOFC puisse fonctionner directement avec des hydrocarbures par reformage interne, le système APU est toujours à l'heure actuelle constitué d'un reformeur extérieur au stack augmentant la taille de l'unité.

2.1.3.2. Utilisation pour la dépollution et la récupération d'énergie

Cette utilisation alternative de la pile à combustible SOFC est à ce jour très marginale et se limite à quelques brevets et articles parus entre 1999 et 2012. Elle est cependant intéressante car elle permet de produire de l'énergie à partir d'hydrocarbures et d'hydrogène résiduels provenant directement du moteur et permettrait théoriquement de diminuer le besoin de catalyseurs coûteux dans le pot catalytique.

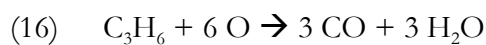
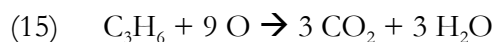
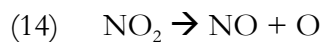
Delphi fut le premier groupe en 1999 à développer ce procédé, probablement en parallèle à ses travaux sur les unités de puissance auxiliaire [30]. Dans ce brevet, ils considèrent deux modes de fonctionnement : un mode dit « standby » équivalent à celui d'une APU et un mode dit « normal » dans lequel les gaz d'échappement du moteur sont utilisés par un stack de SOFC pour produire de l'électricité. Aucune description sur les matériaux employés ou sur la géométrie n'est présente dans ce brevet. Des études similaires ont été brevetées par Toyota [31].

Shell Oil Company ont, quant à eux, étudié un procédé intermédiaire entre l'unité de puissance auxiliaire et la récupération des gaz d'échappement [32]. Dans cette invention, les gaz

d'échappement seraient conduits vers un catalyseur d'oxydation afin d'être convertis en H_2 pour être réutilisés par un stack de pile SOFC. Présenté comme une récupération de l'énergie thermique des gaz d'échappement, ce procédé permettrait tout de même une conversion des hydrocarbures imbrûlés que ce soit par le catalyseur d'oxydation ou par la pile en elle-même. La pile choisie pour l'invention peut être de géométrie tubulaire ou planaire et serait préférentiellement composée par Ni-YSZ/YSZ/LSM.

Un groupe de recherche de Ford Global Technologies s'est également intéressé à ce dispositif en sortie directe du moteur [33]. Différents types de piles sont évoqués pour ce système, leur préférence semblant tout de même s'orienter vers l'utilisation d'un stack de SOFC. L'une des idées de l'invention est notamment d'utiliser la tension délivrée par la pile à combustible comme indicateur de la richesse du mélange, ce qui permettrait de réduire le nombre de sondes lambda et ainsi de réduire les coûts. D'après leur invention, lorsqu'un courant est appliqué, la pile permettrait la diminution des émissions d'oxydes d'azote en les réduisant en N_2 et O_2 .

D'autres études portent sur cette idée de réduction des émissions de NO_x par une pile SOFC mais dans ce cas sans utilisation de courant, les études sont menées en circuit ouvert (figure 1-15). Le cas d'un fonctionnement du moteur sous mélange pauvre est développé par Huang *et al.* [34] car d'importantes émissions d'oxydes d'azote sont liées à ce mode. Cette étude a été réalisée sur une pile SOFC Ni-YSZ/CGO/LSC ($La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$)-CGO. Côté anode, le combustible choisi n'est pas consommé. Côté cathode, les gaz d'échappement circulent, les NO_x sont réduits et le propène est oxydé à $450^\circ C$ selon le processus suivant : les oxydes d'azote se dissocient sur la cathode LSC selon les réactions (13) et (14), formant des espèces O réagissant par la suite avec le propène selon (15) et/ou (16).



Plus le débit entrant de NO_x sera important, meilleure sera la diminution des HC imbrûlés.

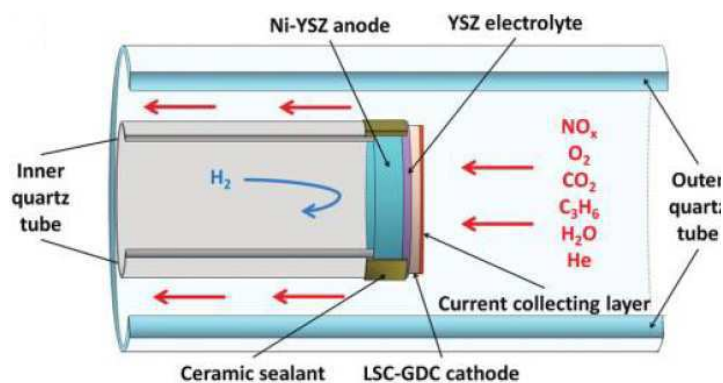


Figure 1-15. Schéma de principe du concept développé par Huang *et al.* [34]

Ce dispositif n'a, à ce jour, jamais été commercialisé, et les études ne semblent pas se poursuivre hors des brevets et articles cités précédemment.

2.1.4. Défis technologiques

Les piles à combustible sont considérées comme faisant partie des technologies de génération d'énergie propre les plus prometteuses et les densités de puissance actuellement délivrées peuvent atteindre plus de 2 W.cm^{-2} .

L'étanchéité est un défi technologique important dans le domaine des piles SOFC et exige une grande densité de la couche d'électrolyte couplée à une parfaite étanchéité du matériau permettant le scellement. Souvent réalisé par du verre ou des matériaux vitro-céramiques, ce dernier doit se montrer stable pour des températures élevées ($>900^\circ\text{C}$) et résister aux cycles thermiques. Le matériau utilisé doit être compatible d'un point de vue thermomécanique avec les autres matériaux de la cellule et l'interconnecteur avec lequel il fait la jonction. En effet, les différences de coefficients d'expansion thermique peuvent induire des contraintes au sein des matériaux et dégrader l'étanchéité ainsi que la cellule.

De plus, pour l'application recherchée, le reformage interne ne semble pas généralisé et un reformeur externe est régulièrement employé augmentant l'encombrement du dispositif et compliquant son intégration au cœur du véhicule.

Séparés en deux compartiments étanches, nécessitant des systèmes de reformage bien souvent externes, les dispositifs de SOFC sont encombrants, le montage en stack limité et la miniaturisation difficilement concevable. A titre d'exemple, le stack de 30 cellules développé par Delphi présente à lui seul un volume de 2,5 L et pèse 9 kg [29]. Si la séparation en deux compartiments était supprimée, les difficultés liées au scellement et à l'encombrement seraient

également supprimées. C'est l'idée intrinsèque au fonctionnement en configuration monochambre sur lequel se portent les paragraphes suivants.

2.2. SOFC monochambre

Les premières études de piles à combustible en configuration monochambre datent, selon Kuhn *et al.* [35], des années 60 par Eyraud. C'est le groupe de recherche de Takashi Hibino basé au Japon qui est le premier à avoir appliqué ce concept aux piles SOFC [36] au début des années 90.

2.2.1. Principe de fonctionnement

Les piles SOFC en configuration monochambre (figure 1-16) sont basées sur un principe de fonctionnement au niveau réactionnel, similaire à celui d'une pile SOFC conventionnelle. Des géométries similaires (tubulaire et planaire) sont également utilisées.

Aux interfaces électrode-électrolyte, les réactions électrochimiques (8) et (10) décrivant le fonctionnement de la pile SOFC sont identiques pour une pile monochambre.

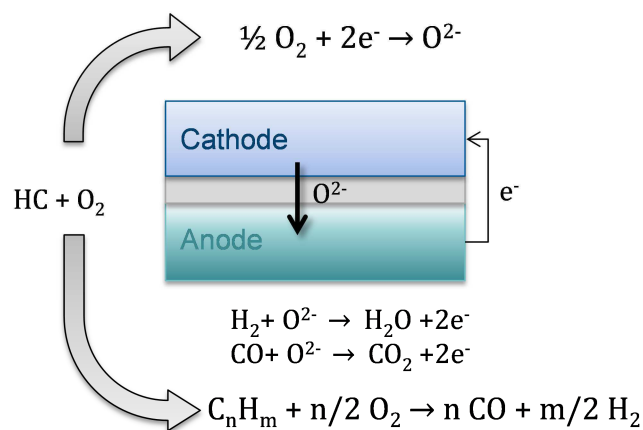
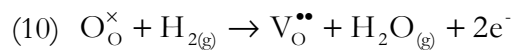
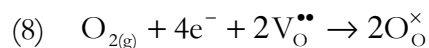
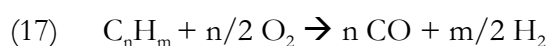


Figure 1-16. Principe de fonctionnement d'une SOFC monochambre

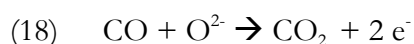
Cependant, à la différence des piles conventionnelles, les piles monochambres ne sont pas séparées en deux compartiments étanches mais sont contenues dans un unique compartiment, d'où l'appellation « monochambre ». Le scellement étanche n'est plus nécessaire supprimant

l'un des aspects les plus problématiques des piles conventionnelles. Un mélange des gaz combustible et comburant circule à l'intérieur de cette chambre, créant une atmosphère similaire à l'anode et à la cathode.

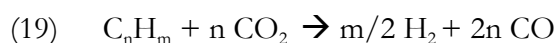
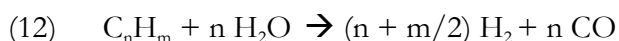
Dans cette configuration, l'hydrogène est rarement employé comme combustible, sa zone d'explosivité dans l'air étant très étendue (Limite Inférieure d'Explosivité = 5%, Limite Supérieure d'Explosivité = 75%). Les hydrocarbures (HC) qui forment de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par réaction de combustion partielle avec l'oxygène du mélange (17) à proximité de l'anode, constituent une alternative idéale. L'hydrogène est ensuite oxydé électrochimiquement par les ions oxygène selon (10). Divers hydrocarbures peuvent être utilisés. La plupart des recherches se sont cependant concentrées sur des mélanges méthane/oxygène (ou air) et propane/oxygène (ou air), les mélanges étant généralement définis par un rapport $R=HC/O_2$.



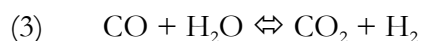
D'autres réactions favorables au fonctionnement de la pile monochambre peuvent se produire à l'anode. Le monoxyde de carbone est susceptible de s'oxyder électrochimiquement selon la réaction (18). Cette réaction n'est cependant pas favorisée cinétiquement en comparaison de la réaction d'oxydation électrochimique de l'hydrogène (10) [37, 38]



L'eau et le dioxyde de carbone formés lors du fonctionnement de la pile par les réactions (1), (10) et (18) peuvent réagir avec les hydrocarbures restants après oxydation selon les réactions (12) et (19) et produire de l'hydrogène supplémentaire,



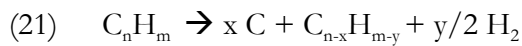
Une réaction entre l'eau et le monoxyde de carbone, appelée équilibre du gaz à l'eau (3), est également susceptible de se produire, formant ainsi de l'hydrogène supplémentaire plus facilement oxydé que CO.



Pour permettre le fonctionnement d'un tel système, les matériaux constituant les électrodes doivent présenter une sélectivité accrue pour l'oxydation des hydrocarbures (17) et l'oxydation électrochimique de l'hydrogène (10) à l'anode et pour la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène (8) à la cathode.

Côté anode, la forte activité pour l'oxydation partielle des HC crée une atmosphère réductrice (faible p_{O_2}), tandis que côté cathode, il règne une forte pression partielle d'oxygène apportée par le mélange. Ainsi un gradient de pression partielle d'oxygène s'établit entre l'anode et la cathode ce qui crée une tension à l'équilibre selon l'équation 1-6.

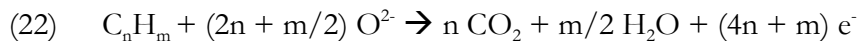
Dans le cas idéal où les électrodes seraient parfaitement sélectives, la tension délivrée par la cellule serait équivalente à celle délivrée par une pile conventionnelle. Toutefois, les matériaux ne sont pas parfaitement sélectifs et des réactions parasites se produisent aux électrodes : l'oxydation totale (1) diminuant la quantité d'hydrogène disponible côté anode ou d'oxygène côté cathode, l'équilibre de Boudouard (20) et le craquage des HC (21) formant du carbone polluant les sites actifs du catalyseur de l'anode.



2.2.2. Efficacité d'une pile SOFC monochambre

Le calcul de l'efficacité totale des piles SOFC monochambres est similaire à celui exposé en partie 2.1.2 pour une pile SOFC conventionnelle. Le rendement d'une pile monochambre est ainsi composé de trois facteurs et s'exprime $\epsilon = \epsilon_{th}\epsilon_v\epsilon_f$. La réaction prise en compte dans ce cas est la réaction d'oxydation totale des hydrocarbures (1) à la différence des piles conventionnelles n'utilisant que l'hydrogène et pour lesquelles la réaction (11) est considérée.

Bien souvent assimilé au rendement faradique ϵ_f calculée à partir de l'équation 1-15, le taux d'utilisation du combustible des piles monochambres permet de rendre compte de la capacité de la pile à convertir le combustible pour la génération d'électricité. La réaction d'oxydation électrochimique directe de l'hydrocarbure utilisé (22), considérée comme le cas idéal, est prise en compte pour le calcul du nombre d'électrons produits.



Ainsi, le courant I_{th} théoriquement obtenu si le combustible était entièrement consommé pour générer de l'électricité peut être calculé selon l'équation 1-14 qui devient, si $z=(4n+m)$:

$$\text{Equation 1-16.} \quad I_{th} = (4n + m)F \frac{dn(\text{C}_n\text{H}_m)}{dt}$$

Les valeurs du taux d'utilisation du combustible n'excèdent généralement pas 10 %, une grande partie du gaz restant inutilisée. Les raisons en sont diverses : la moitié du combustible théoriquement non utilisée par la cathode, le débit de gaz élevé, la présence de réactions parasites, et la distribution non optimisée des gaz autour de la cellule.

2.2.3. Application à la dépollution et la récupération d'énergie

Plus compacte, et moins complexe à mettre en œuvre, la pile SOFC en configuration monochambre semble être plus adaptée pour l'application de post-traitement des effluents gazeux en sortie de moteur. En outre, ce système sans reformage externe, permettrait de suppléer le convertisseur catalytique et, réduisant ainsi le besoin en métaux précieux, diminuerait les coûts. Cependant, ce dispositif original n'a été jusqu'alors que peu étudié dans la littérature, et seuls deux brevets et deux articles en font état.

En 2004, Gregory Herman *et al.* du groupe Hewlett Packard ont publié un brevet décrivant un procédé de traitement par une pile à combustible monochambre des gaz de différentes sources d'échappement (véhicules, centrales, autres piles à combustible...) [39]. La pile choisie comme étant la plus performante est une pile SOFC Ni-SDC (cérine samariée)/SDC/SSC ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3.8}$) en géométrie planaire, mais une liste très large de types de piles, de matériaux et de configurations est exposée dans ce brevet.

Dans une des variantes de leur invention, le système se compose de plusieurs piles SC-SOFC connectées en série chacune sélective à un type de gaz : le dispositif est ainsi ajusté à la composition du gaz, le but étant de maximiser la production d'électricité et la dépollution des gaz (figure 1-17). Pour ce faire, les matériaux et leurs propriétés physiques telles que la porosité ou la tortuosité des pores, sont adaptés pour optimiser l'activité des électrodes pour un gaz donné. Des systèmes permettant d'ajuster la composition de gaz peuvent être également ajoutés en amont du stack afin d'évoluer dans les conditions idéales de fonctionnement des cellules.

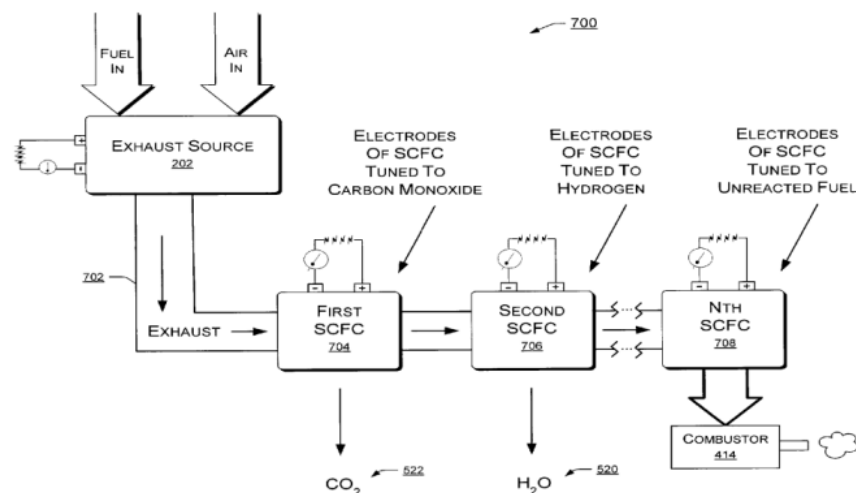


Figure 1-17. Système de SOFC monochambres sélectives chacune à un gaz particulier [39]

Pourtant intéressant d'un point de vue dépollution, ce système n'a fait l'objet aucune étude de faisabilité dans la littérature et reste à l'état de concept.

En 2007, un brevet décrivant un procédé similaire a été publié par Naoki Uchiyama [40]. A l'instar de l'invention précédente, une ou plusieurs piles à combustible SOFC monochambres constituées de matériaux conventionnels (par exemple LSM pour la cathode, YSZ, CGO, SDC pour l'électrolyte, Ni-YSZ, Ni-CGO, Ni-SDC pour l'anode) sont montées en série ou en parallèle en sortie de moteur thermique.

Cependant, Uchiyama a eu l'opportunité de valider son invention lors de travaux en collaboration avec l'équipe d'Hibino en 2008, deux articles faisant état de leurs recherches [41, 42]. En premier lieu, ils ont déterminé les conditions optimales (température, débit gazeux, rapport HC/O₂) pour le fonctionnement d'une pile Ni-SDC/YSZ/LSM en électrolyte support. Le mélange gazeux synthétique se compose de méthane, éthane, propane, butane (1000 ppm de chaque) et d'oxygène en quantité variable. Une tension en circuit ouvert de 1100 mV et une densité de puissance maximale de 20 mW.cm⁻² ont été obtenues pour le ratio stœchiométrique R=0,8 correspondant à l'oxydation partielle des hydrocarbures (17), à une température de 800°C et pour un débit gazeux de 1000 mL.min⁻¹. Ils démontrent également qu'un débit plus élevé serait favorable pour la cathode améliorant son inertie aux HC et augmenterait les performances de la cellule ; les débits au sein des pots d'échappement pouvant atteindre plusieurs m³.h⁻¹, le fonctionnement de la pile en serait amélioré. Ces résultats sont illustrés en figure 1-18.

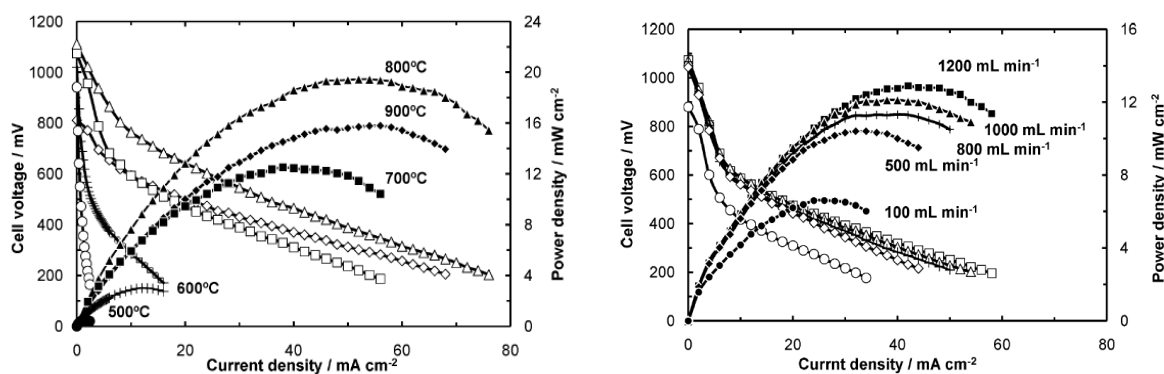


Figure 1-18. Courbes de polarisation pour différentes températures à un débit fixe de 60L/h (gauche) et pour différents débits à une même température de 700°C (droite) [41, 42]

Leurs travaux ont également prouvé une bonne résistance de leur cellule aux cycles thermiques ; l'OCV restant stable et les performances ne diminuant que de 3 % sur cinq cycles. Les auteurs insistent particulièrement sur les avantages que peut présenter la pile monochambre par rapport à une pile conventionnelle dans cette application. Ainsi, par exemple, la cellule a été divisée en deux et quatre parties égales, les performances de la cellule entière ou divisée en plusieurs morceaux se sont révélées identiques. Les débits élevés dans le cas présent permettraient d'éviter le transport de gaz entre les deux électrodes préjudiciable au fonctionnement de la cellule. Par conséquent en cas de casse des cellules, les performances ne seraient pas altérées

Le point particulièrement intéressant de leurs travaux est le test en conditions réelles d'un stack de douze cellules dans le pot d'échappement d'un scooter 250 cm³. Pour ce faire, la taille des cellules a été portée à 5 cm² et le stack de dimension 50 x 40 x 134 mm³ était tenu par deux ressorts à chaque extrémité dans le pot d'échappement du scooter. Leur montage a délivré une puissance maximale de 1,2 W et une tension en circuit ouvert de 5 à 8 V. Les résultats, représentés sur la figure 1-19, se sont montrés reproductibles pour la gamme 1500 à 5500 tours/min. Ces performances délivrées en conditions réelles restent relativement faibles par rapport à celles espérées d'après les performances des monocellules. En effet, la température dans le pot d'échappement n'a pas atteint les conditions optimales et le rapport HC/O₂ a dévié de la stœchiométrie, le mélange circulant dans le stack étant plus riche en oxygène que lors de leurs tests en monocellule.

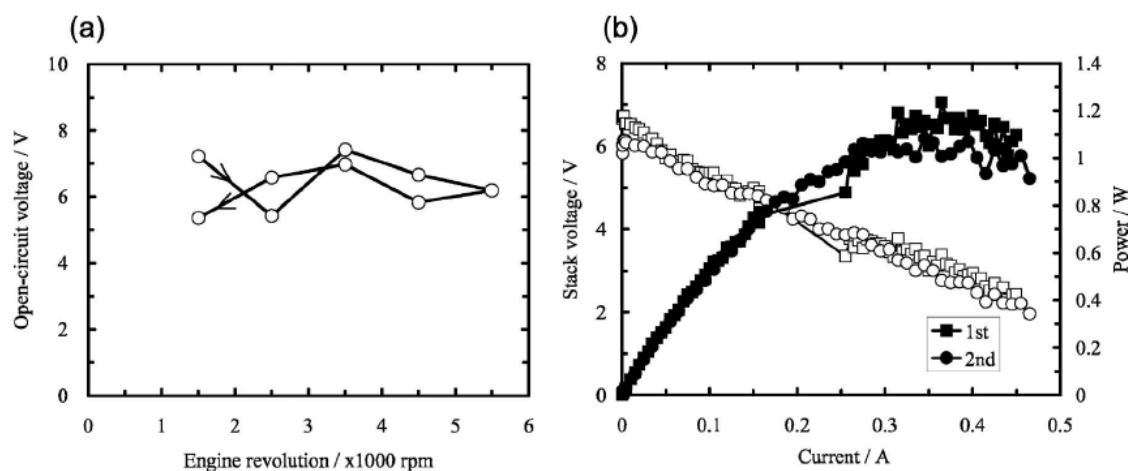


Figure 1-19. (a) OCV du stack de douze cellules pour différents tours/min, (b) Performance du stack en sortie de moteur [41, 42]

La marge d'amélioration de ce dispositif est importante : les matériaux et la géométrie électrolyte support utilisés sont considérés comme peu efficaces dans le domaine des piles monochambres. Dans les paragraphes suivants, un état des travaux sur les matériaux et géométries les plus performants permettra de définir les perspectives d'amélioration du procédé de post traitement développé par le groupe de recherche de Hibino.

3. Les piles à combustible SOFC monochambres : état de l'art

Depuis les premières recherches d'Hibino en 1993, les piles SOFC monochambres ont subi un fort développement en parallèle aux piles SOFC conventionnelles. Relativement proches, les piles monochambres et conventionnelles ne présentent pourtant pas tout à fait les mêmes problématiques.

3.1. Matériaux de piles SOFC monochambres

Le domaine des SOFC monochambres s'appuie fortement sur les recherches réalisées en SOFC conventionnelle. Les matériaux d'électrolyte généralement employés sont les mêmes et répondent aux mêmes contraintes physico-chimiques. Cependant, en configuration monochambre, les matériaux d'électrode sont soumis à des contraintes supplémentaires à celles imposées en cellules conventionnelles.

3.1.1. L'électrolyte

3.1.1.1. Cahier des charges

Voie de transport des ions oxygène de la cathode vers l'anode, l'électrolyte doit présenter une bonne conductivité ionique pour favoriser le passage des ions oxygène d'une électrode à l'autre, et être isolant électronique afin de « forcer » les électrons à circuler à travers un circuit extérieur. L'électrolyte étant en contact à la fois avec la cathode et l'anode, doit être stable chimiquement vis-à-vis de chacun de ces matériaux et ne doit pas se dégrader à haute température dans des conditions à la fois réductrices et oxydantes. Ces conditions sont valables aussi bien en pile conventionnelle qu'en pile monochambre.

Le choix du matériau d'électrolyte est lié à la gamme de température choisie pour l'application. Pour un domaine de température défini, correspondent un ou plusieurs matériaux d'électrolyte présentant les caractéristiques requises.

3.1.1.2. Matériaux étudiés

Dans le cadre des travaux sur les piles SOFC conventionnelles, les recherches se sont dirigées vers des céramiques, principalement des solutions solides de formule $\text{MO}_2\text{-M}'_2\text{O}_3$, avec $\text{M}=\text{Zr}$, Ce et $\text{M}'=\text{Y}$, Sc , Ln où Ln désigne une terre rare. La conduction ionique y est assurée par les ions oxygène *via* les lacunes de la structure. La conductivité ionique dépend du taux de substituant incorporé dans la structure. L'évolution de la conductivité ionique de la zircone en fonction de sa composition est présentée comme exemple en figure 1-20 pour différents cations à une température de 1000°C. De plus, lorsque le diamètre du cation introduit se rapproche de celui du cation de la structure hôte, les conductivités obtenues sont améliorées.

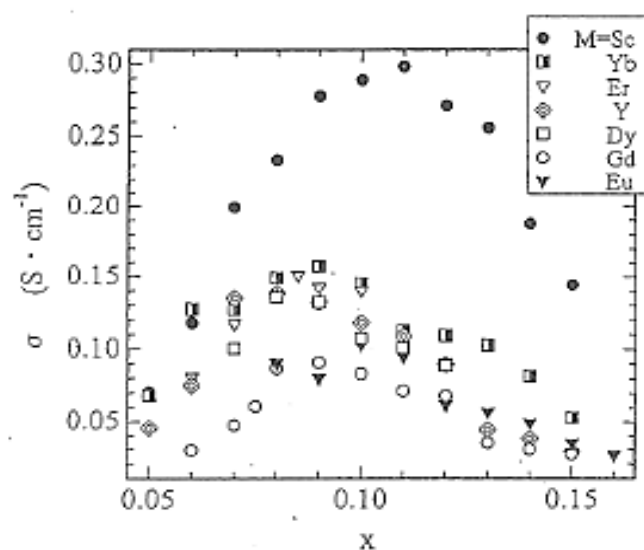


Figure 1-20. Evolution de la conductivité de $\text{ZrO}_2\text{-M}'_2\text{O}_3$ en fonction du taux de substituants et du type de cation à 1000°C [43]

$\text{ZrO}_2\text{-M}'_2\text{O}_3$

A ce jour, l'électrolyte le plus utilisé et le plus étudié est la zircone ZrO_2 substituée à hauteur de 8% par l'yttrine Y_2O_3 , en particulier pour ses propriétés mécaniques et sa stabilité sous atmosphère réductrice. Cependant, une température élevée (700-1000°C) est nécessaire pour obtenir de bonnes performances (conductivité ionique de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C). La zircone substituée au scandium présente une meilleure conductivité ionique (figure 1-20) et ce, même pour une température inférieure (figure 1-21) ; mais, étant donné la faible abondance du scandium, son coût est élevé.

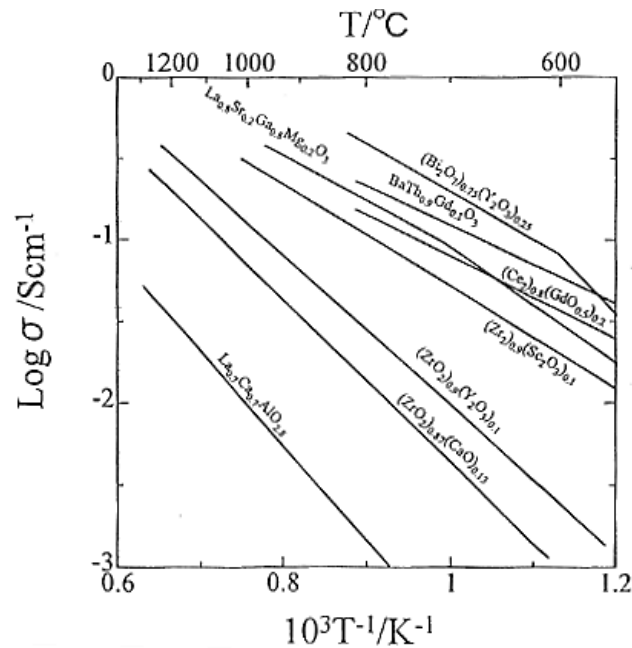


Figure 1-21. Evolution de la conductivité ionique de certains électrolyte en fonction de la température [43]

CeO₂-M'₂O₃

Les matériaux à base de CeO₂ présentent également une conductivité ionique intéressante. La substitution de Ce⁴⁺ par un cation trivalent de terre rare introduit des lacunes d'oxygène et améliore la conduction des ions oxygène. Plus le rayon du cation introduit est proche de celui du cérium, meilleure est la conductivité ; les substitutions par Gd³⁺ ou Sm³⁺ présentent les meilleures conductivités. A basse température (<800°C), ces cérites substituées présentent des conductivités ioniques supérieures à celle de YSZ (figure 1-21), notamment les formes Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x}, Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-x}, Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-x} et Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-x}. L'inconvénient majeur des électrolytes à base de cérite est que, pour des températures supérieures à 600°C en milieu réducteur, la réduction du Ce⁴⁺ en Ce³⁺ provoque l'apparition d'une conduction électronique au sein du matériau, néfaste au fonctionnement de la cellule. L'utilisation de ce type de matériau se borne donc à une température inférieure à 600°C.

3.1.1.3. Microstructure

A la différence des piles à combustible SOFC conventionnelles, il n'est pas nécessaire d'avoir une densification totale de l'électrolyte en configuration monochambre.

Riess, en 1995 [44] puis en 2005 [45] et 2008 [46], a notamment décrit une cellule monochambre à électrolyte support entièrement poreuse présentée en figure 1-22. Il a

considéré que les faibles performances d'un tel système ne proviendraient pas de la porosité de l'électrolyte mais d'un manque de sélectivité des matériaux d'électrodes qui catalyseraient des réactions parasites telles que la réaction d'oxydation directe de l'hydrogène (11). Ainsi, si les électrodes étaient parfaitement sélectives, les performances atteintes pourraient être équivalentes à celles d'une cellule conventionnelle même si l'électrolyte est poreux.

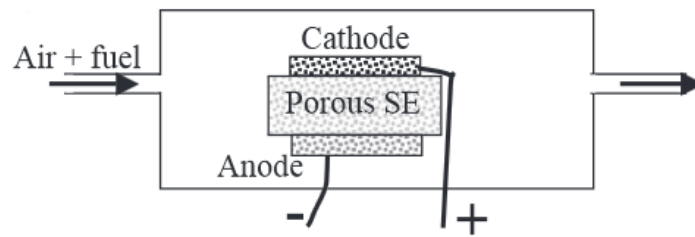
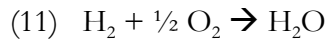


Figure 1-22. Cellule monochambre à électrolyte poreux d'après Riess *et al.* [45]

En 2005, Suzuki *et al.* [47] ont pu atteindre une densité maximale de puissance de 660 mW.cm⁻² pour une cellule constituée d'un électrolyte présentant 23 ± 3 vol.% de porosité, démontrant ainsi qu'en configuration monochambre la porosité de l'électrolyte n'est pas rédhibitoire. Cependant, ils ont observé que la tension en circuit ouvert était plus faible d'environ 0,1 V que lorsqu'un électrolyte dense est utilisé (figure 1-23). Ils ont imputé ce phénomène à une diffusion de l'hydrogène et du monoxyde de carbone au travers de la couche d'électrolyte qui vont réagir avec l'oxygène du côté cathodique, diminuant ainsi la pression partielle d'oxygène. Rembelski *et al.*, en 2013 [48] ont abouti à la même conclusion en étudiant deux épaisseurs d'électrolyte poreux en configuration anode support. La pile avec l'électrolyte le plus épais présentant moins de porosité ouverte a permis l'obtention de meilleures tensions en circuit ouvert et donc d'améliorer les performances.

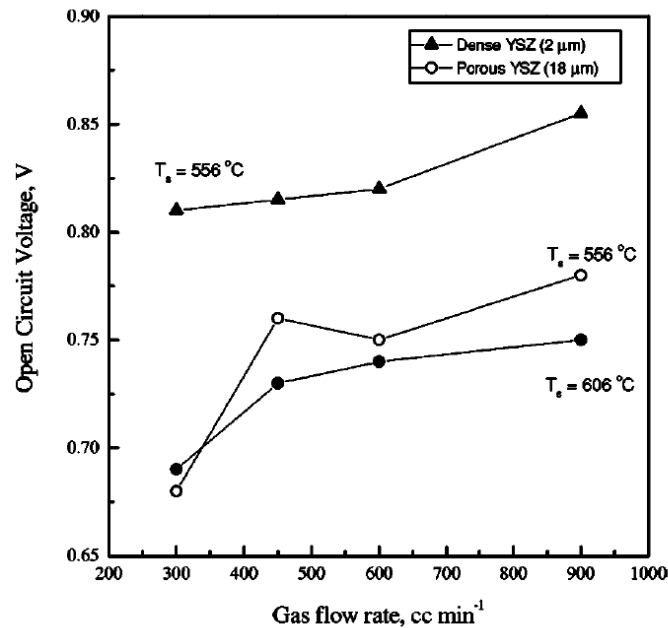


Figure 1-23. Comparaison entre les OCV de piles avec des électrolytes YSZ denses et poreux [47]

Pour un électrolyte présentant une certaine porosité, il existe donc une épaisseur présentant le meilleur compromis entre tension en circuit ouvert optimale et faible chute ohmique.

La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte permet d'obtenir des densités de puissance plus élevées, la chute ohmique étant réduite dans ce cas [49]. En effet, bien que la surtension ohmique soit causée par les résistances des électrodes et de l'électrolyte, les contributions des résistances de l'anode et de la cathode peuvent être négligées par rapport à celle de l'électrolyte, comme en SOFC conventionnelle. La géométrie planaire utilisant une des électrodes comme support s'est donc généralisée car elle permet une réduction notable de l'épaisseur de l'électrolyte par opposition à la configuration électrolyte support [50].

3.1.2. L'anode

3.1.2.1. Cahier des charges

Siège de l'oxydation des hydrocarbures et de l'oxydation électrochimique de H₂, l'anode d'une pile SOFC doit avoir une microstructure poreuse afin de conduire le combustible jusqu'à l'interface anode-électrolyte et de libérer les produits de cette réaction. De plus, le matériau d'anode doit présenter une conductivité électronique élevée (de 10 à 100 S.cm⁻¹) ainsi qu'une bonne conductivité ionique. En configuration monochambre, l'anode doit se montrer sélective à l'oxydation partielle des hydrocarbures (17), à l'oxydation électrochimique de l'hydrogène (10)

et stable en milieu modérément oxydant. En outre, le matériau utilisé doit démontrer une bonne compatibilité chimique et thermo-mécanique avec le matériau d'électrolyte.

La performance d'une anode dépend fortement de la densité de points triples. Ces derniers constituent les points de rencontre entre les ions oxygène provenant de l'électrolyte et l'hydrogène gazeux formant ainsi, selon la réaction (10), des électrons qui seront déchargés dans l'anode. Ainsi, trois phases doivent se connecter en un même endroit d'où le nom de point ou ligne triple : l'électrolyte, conducteur ionique, permettant d'amener les ions oxygène ; un conducteur électronique, permettant d'évacuer les électrons et une phase gazeuse acheminée grâce à la porosité pour fournir l'hydrogène et libérer la vapeur d'eau. Pour une meilleure efficacité, ces « points triples » ne doivent pas se limiter à l'interface électrolyte-anode mais plutôt se développer au sein de l'anode afin de délocaliser les réactions électrochimiques dans le volume. Une illustration des points triples est proposée en figure 1-24.

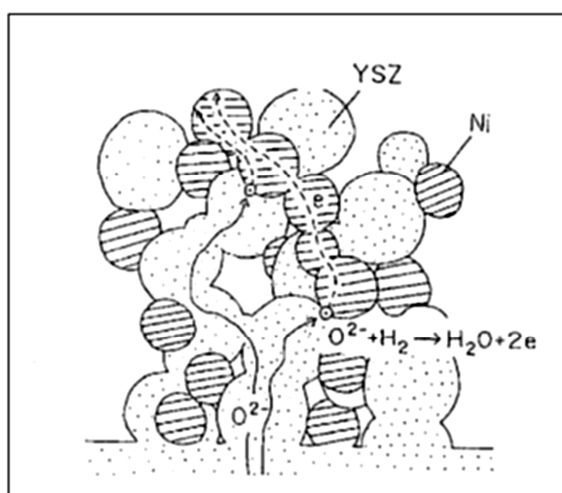


Figure 1-24. Schéma d'un cermet représentant les différentes phases en présence [43].

3.1.2.2. Matériaux étudiés

Les anodes classiquement utilisées sont des cermets : des composites céramique-métal.

Typiquement, la céramique ajoutée au métal est le plus souvent le matériau d'électrolyte, il apporte ses propriétés de conduction ionique. La phase céramique permet notamment de disperser le métal et donc d'empêcher l'agglomération des grains, mais également de réduire la différence de coefficients d'expansion thermique entre les deux éléments de piles et d'augmenter la densité de points triples disponibles pour les réactions électrochimiques au sein de la couche anodique.

De par son coût réduit par rapport aux métaux précieux, le nickel est le métal d'anode le plus utilisé. Il présente de bonnes propriétés catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène et une bonne conductivité électronique. Connu comme étant également un bon catalyseur de la réaction d'oxydation partielle des hydrocarbures, il présente un avantage supplémentaire pour son utilisation en configuration monochambre.

Certains auteurs sont parvenus à améliorer l'activité de l'anode afin d'augmenter la production d'hydrogène. Ainsi, Zhang *et al.* [51] ont obtenu une tension en circuit ouvert ainsi qu'une densité maximale de puissance améliorées en imprégnant des grains de nickel sur une anode Ni-ScSZ, le nickel imprégné démontrant une meilleure activité catalytique pour l'oxydation partielle du méthane et augmentant la rugosité de l'anode donc sa surface spécifique. Hibino *et al.* [52] ont quant à eux, ajouté de l'oxyde de palladium (de 0 à 10 % en masse) pour améliorer les propriétés catalytiques de l'anode envers l'oxydation partielle du méthane. L'OCV dans un mélange méthane/air a ainsi pu être améliorée, atteignant plus de 900 mV contre seulement 110 mV sans ajout de PdO. En 2010, l'insertion d'un catalyseur à base de Pt-CeO₂ au cœur de la couche d'anode par Gaudillère *et al.* [53] a permis la catalyse de la réaction du gaz à l'eau (3) améliorant la quantité d'hydrogène produite.

Le seuil de percolation électrique du nickel tout en conservant la conduction ionique du matériau d'électrolyte se situe généralement aux alentours de 30% volumique de nickel. Ce seuil correspond à la valeur minimale de nickel dans le cermet pour l'apparition d'une conduction électronique. Il est nécessaire de dépasser ce seuil afin d'obtenir une conductivité électronique suffisante de l'anode.

3.1.2.3. Microstructure

La porosité de l'anode est un facteur important pour le bon fonctionnement de la cellule. Elle doit être suffisante pour permettre l'arrivée de l'hydrogène vers les points triple et l'évacuation de la vapeur d'eau formée, mais un taux trop important résulte en une diminution

de la densité de points triples, augmentant la surtension d'activation. Le pourcentage de porosité adéquat au sein de l'anode se situerait entre 20 et 40% avec un optimum proche de 30% [54].

Les pores au sein de l'anode proviennent en grande partie de la réduction de l'oxyde de nickel utilisé lors de la mise en forme de la cellule. Le coefficient de Pilling-Bedworth de l'oxyde de nickel est de 1,52, ce qui signifie qu'un grain de nickel ne représente que 66% du volume initial d'un grain d'oxyde de nickel. Différentes techniques de réduction peuvent être employées :

- La réduction *in-situ* par l'hydrogène, par le combustible utilisé dans le mélange ou par le mélange lui-même : dans ce cas la pile complète est soumise au mélange réducteur ce qui peut entraîner une dégradation du matériau de cathode, notamment lorsque la réduction est réalisée avec l'hydrogène [48, 55, 56]
- La réduction *ex-situ* par l'hydrogène : elle s'effectue sur demi-cellule, avant le dépôt de la cathode [56]

Il a été prouvé que la méthode de réduction jugée comme étant la plus efficace est la réduction par l'hydrogène [55] (figure 1-25) mais elle peut entraîner une dégradation du matériau de cathode lorsque la pile complète est soumise à l'étape de réduction. La réduction *ex-situ* par l'hydrogène semble donc la plus appropriée mais elle nécessite une étape de recuit de la cathode sous atmosphère neutre.

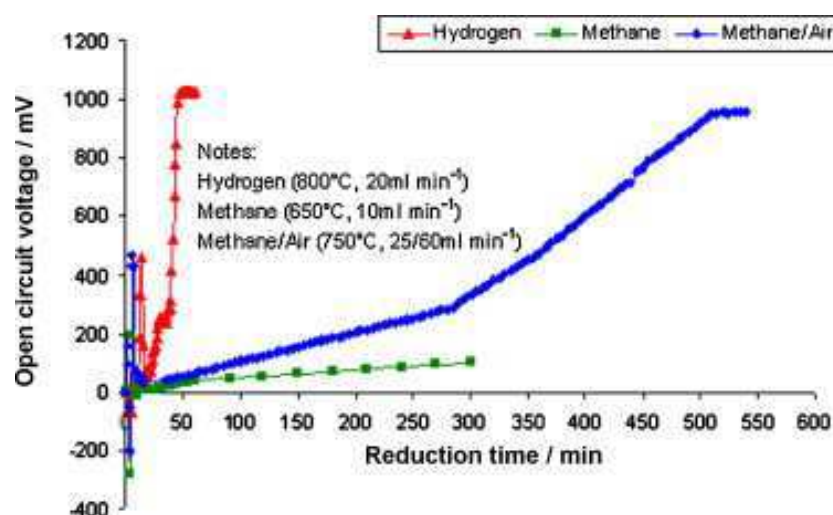


Figure 1-25. Réduction *in-situ* de l'oxyde de nickel selon trois protocoles différents [55]

La porosité peut être également optimisée en utilisant des éléments porogènes créant des pores lors de la phase de traitement thermique de l'anode [57].

L'épaisseur de l'anode est un autre facteur important en particulier pour la configuration monochambre. En effet, d'après Buergler *et al.* [58], l'augmentation d'épaisseur de l'anode de 9 à 60 μm entraîne l'amélioration de l'activité du catalyseur pour l'oxydation des hydrocarbures engendrant ainsi de meilleures OCV et performances. Cependant, leurs études n'étaient menées qu'en électrolyte support avec des couches d'anode de 9 à 60 μm d'épaisseur. En 2011, Savoie *et al.* [59] ont abouti à la même conclusion concernant l'amélioration de l'activité catalytique en utilisant des anodes d'épaisseurs comprises entre 50 μm et 1,52 mm mais les performances des cellules n'ont pas été évaluées. En pile conventionnelle, des recherches récentes ont démontré, en étudiant plusieurs épaisseurs comprises entre 400 et 1000 μm , qu'une anode épaisse inhibait la diffusion des gaz diminuant de ce fait la pression partielle d'hydrogène au niveau des zones de points triples [54]. Les performances obtenues ont ainsi chuté de 1,1 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une anode de 400 μm d'épaisseur à 0,9 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'anode la plus épaisse de 1000 μm .

3.1.2.4. Activité catalytique

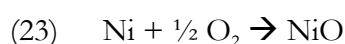
Une étude catalytique est presque systématique en configuration monochambre et de nombreux auteurs ont noté une perte d'activité catalytique lors de l'abaissement de la température de fonctionnement [59–62].

Généralement, une prépondérance de la catalyse de l'oxydation totale (1) est notée à basse température. En augmentant la température, l'oxydation partielle (17) devient majoritaire. Ces réactions sont par conséquent thermiquement activées ; la diminution d'activité catalytique observée peut être ainsi liée à la baisse de température mais d'autres phénomènes peuvent être responsables de cette perte d'activité.

3.1.2.5. Stabilité chimique

Afin de maintenir des performances optimales du catalyseur, il doit rester stable dans les conditions d'opération de la cellule. Cependant, en conditions oxydantes, le nickel est susceptible de s'oxyder, diminuant par là même son activité catalytique. En outre, en présence d'hydrocarbures, les réactions de craquage des hydrocarbures (21) ou l'équilibre de Boudouard (20) sont possibles provoquant la formation de carbone obstruant les sites actifs. En conditions monochambres, étant donné que les mélanges traditionnellement employés sont constitués d'hydrocarbures et d'air ou d'oxygène, un contrôle de la stabilité du nickel selon le rapport $R=\text{HC}/\text{O}_2$ est important pour conserver une activité catalytique optimale du matériau d'anode et assurer le meilleur fonctionnement possible de la cellule.

En 2010, Gadacz *et al.* [63] ont mis en évidence l'existence d'une température limite de fonctionnement en dessous de laquelle l'activité catalytique du nickel était fortement diminuée. Un phénomène de réoxydation du nickel se produirait en deçà d'une température donnée qui dépend du rapport R . La chute d'activité est également visible en observant l'évolution de la température. En effet, la réaction d'oxydation partielle est exothermique, et l'arrêt de la catalyse de cette réaction se traduit par une brusque chute de la température [4]. Viricelle *et al.* [64] ont noté une chute de la conductivité électronique de l'anode sous mélange propane/oxygène pour un rapport $R=0,66$ pour des températures inférieures à 535°C . La réaction se produisant à ces températures est la réaction (23).



En fonctionnement isotherme, la réoxydation du nickel est visible par l'analyse de l'OCV, de la température et de la résistance. Wang *et al.* [65] ont ainsi mis en évidence l'apparition d'oscillations illustrées en figure 1-26 qu'ils ont attribuées aux cycles d'oxydoréduction du nickel. Ces oscillations apparaissent pour un rapport CH_4/O_2 égal à 1 donc lorsque le mélange est pauvre, et sont peu voire pas visibles lorsque ce rapport est égal à 2.

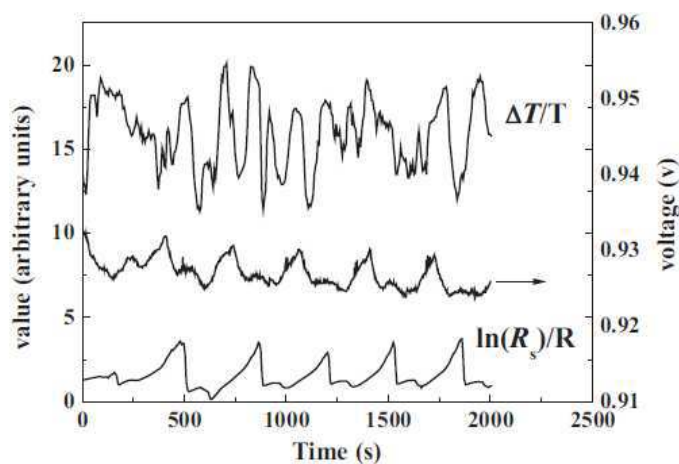


Figure 1-26. Oscillations de la température, de la tension et de la résistance pour un rapport $R=\text{CH}_4/\text{O}_2=1$ attribuées aux cycles d'oxydoréduction subis par le nickel ($T_{\text{four}}=700^{\circ}\text{C}$) [65]

La stabilité du nickel a été aussi étudiée en fonction du rapport R par Jacques-Bédard *et al.* [66]. En toute logique, lorsque la quantité d'oxygène est trop importante dans le mélange ($R=\text{CH}_4/\text{O}_2<0,6$), le nickel tend à s'oxyder et l'OCV diminue significativement. Entre $R=0,6$ et

1,5, l'OCV augmente, cette augmentation est d'autant plus marquée que la température est élevée (figure 1-27). A partir de $R=1,5$, cette tendance s'atténue pour 600 et 700°C indiquant l'apparition d'un dépôt de carbone sur l'anode pour des températures inférieures à 800°C. Cette hypothèse est confirmée par les études thermodynamiques de Zhan *et al.* [62] en 2004 dans un mélange propane-oxygène. Ils ont démontré que le dépôt de carbone est favorisé à des températures inférieures à 733°C pour un rapport $R=C_3H_8/O_2=0,57$.

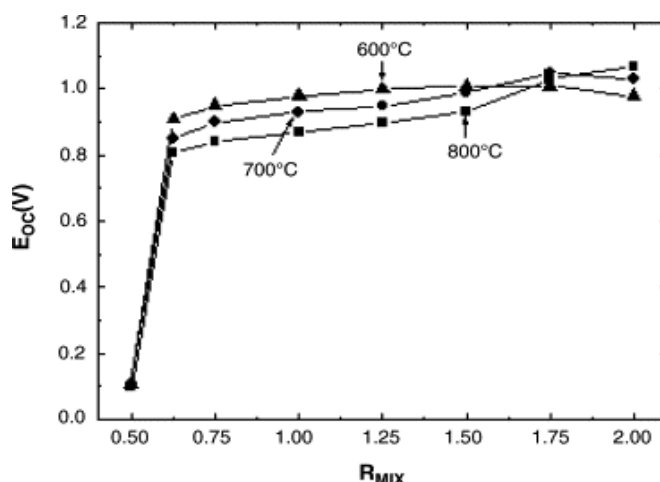


Figure 1-27. Evolution de l'OCV en fonction du rapport R pour un mélange méthane oxygène et pour différentes températures [66]

3.1.3. La cathode

3.1.3.1. Cahier des charges

Le matériau de cathode doit répondre aux mêmes contraintes morphologiques et de propriétés physico-chimiques que l'anode. Il doit être poreux afin de permettre le passage des gaz réactifs, et présenter une conduction mixte, à la fois ionique et électronique. En configuration monochambre, la cathode doit se montrer active pour la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène (8), inerte pour les réactions d'oxydation des hydrocarbures (1) et (17) et stable en milieu modérément réducteur. En outre, le matériau utilisé doit démontrer une bonne compatibilité chimique et thermo-mécanique avec le matériau d'électrolyte.

Tout comme pour l'anode, des zones de points triples existent où les trois phases (ions, électrons et gaz) se rencontrent.

3.1.3.2. Matériaux étudiés

Il existe différentes familles de matériaux utilisées en configuration monochambre. Généralement « hérités » des piles à combustible conventionnelles, ces matériaux doivent présenter une propriété supplémentaire qui est l'inertie aux réactions d'oxydation des hydrocarbures (1) et (17). L'or a été employé par l'équipe d'Hibino dans les premières années mais son coût a rapidement limité son utilisation [36].

Les manganites de lanthane sont des matériaux présentant de bonnes propriétés de conductivité électrique améliorée par la substitution partielle de La par Sr et/ou Mn par Co. L'un des matériaux de cette famille le plus utilisé est (La, Sr)MnO₃ (LSM), de structure pérovskite. Il présente notamment de hautes stabilités thermique et chimique qui lui procurent un avantage supplémentaire pour l'utilisation en pile SOFC. Il a été étudié en configuration monochambre dès la fin des années 90 par Hibino *et al.* [67]. LSM est un conducteur purement électronique, la formation d'un composite avec le matériau d'électrolyte est donc indispensable pour obtenir une conduction mixte.

Depuis le début des années 2000, les matériaux de type cobaltite tels que (Sm, Sr)CoO_{3-δ} (SSC), (Ba, Sr)(Co, Fe)O_{3-δ} (BSCF), (La, Sr)CoO₃ (LSC) et (La, Sr)(Co, Fe)O_{3-δ} (LSCF) sont régulièrement étudiés dans la littérature [44, 61, 65, 68, 69] car ils possèdent notamment de bonnes activités électrocatalytiques pour la réduction électrochimique de l'oxygène. Dérivés du matériau SrCoO_{3-δ}, ces matériaux présentent également de bonnes propriétés de conductivité mixte électronique et ionique à la différence de LSM qui ne possède qu'une conductivité électronique [70].

La résistance de polarisation de certains de ces matériaux a été étudiée notamment par Sorina Udriou [3], SSC et BSCF démontrant une résistance environ cent fois plus faible que celle de LSM. Les résistances mesurées par Rembelski *et al.* [69] et détaillées dans le tableau 1-2 confirment cette tendance.

Tableau 1-2. Résistances de polarisation mesurées sous air à 650°C par Rembelski *et al.* [69] pour des composites 70 mas.% cathode-30 mas.% CGO

	LSM/CGO	BSCF/CGO	SSC/CGO	LSCF/CGO
R_p (Ω.cm²)	~55	~0,1	~0,05	~0,5

Jasinski *et al.* [71] ont comparé les performances de LSM, LSCF et SSC sous C₃H₈/air. LSCF s'est montré le plus performant délivrant une densité de puissance maximale de 16 mW.cm⁻²

tandis que SSC et LSM permettaient d'atteindre 14 et 4 mW.cm^{-2} , respectivement. Très utilisé par le groupe de Shao [72–74], BSCF est considéré comme le matériau de cathode entraînant les meilleures performances, certaines atteignant même 1500 mW.cm^{-2} sous CH_4/O_2 . SSC a été très étudié par l'équipe de Hibino et a permis d'atteindre des puissances de l'ordre de 644 mW.cm^{-2} sous CH_4/air [52].

Afin de diminuer l'activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures et la différence de coefficient d'expansion thermique entre les matériaux de cathode et d'anode, l'électrolyte est ajouté à hauteur de quelques dizaines de pourcents à la cathode. La formation d'un composite permet également d'améliorer la conductivité ionique au sein de la cathode et ainsi de délocaliser la réaction électrochimique au volume de l'électrode et par conséquent de diminuer la résistance de polarisation. En 2002, Xia *et al.* [75] ont estimé qu'un pourcentage de 30% en masse de SDC dans SSC conduit aux plus faibles résistances de polarisation et à la plus forte activité catalytique pour la réduction électrochimique de l'oxygène. Ce résultat est confirmé par l'étude de Wei *et al.* [76] en 2006 sur les composites BSCF-SDC. La figure 1-28 expose les résultats obtenus par Xia *et al.* et Wei *et al.*.

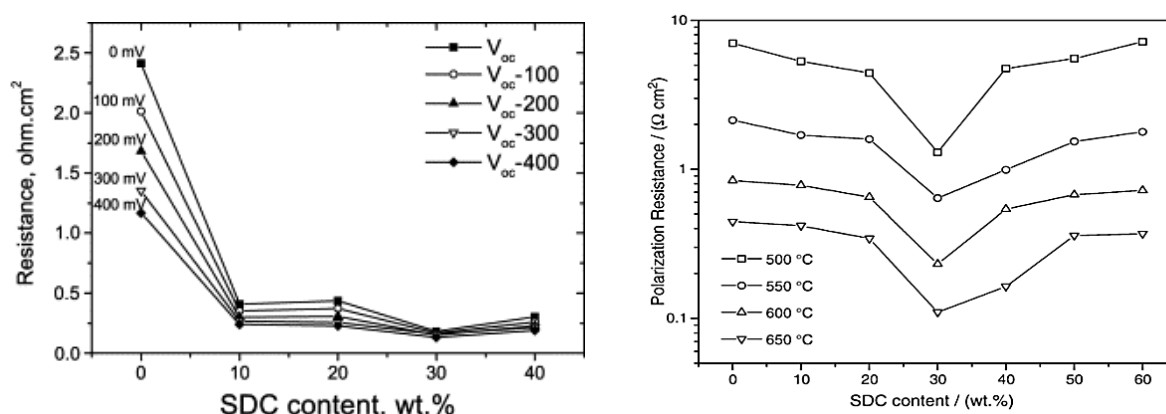


Figure 1-28. Evolution des résistances de polarisation en fonction du pourcentage de SDC dans la cathode, pour SSC (à gauche [75]) et pour BSCF (à droite [76])

3.1.3.3. Activité catalytique

L'efficacité d'une cathode est généralement évaluée en considérant son activité catalytique envers l'oxydation des hydrocarbures, qu'elle soit partielle ou totale. Plus cette activité sera faible, meilleur sera considéré le matériau de cathode. Les différentes cathodes présentées dans le paragraphe précédent ont été plusieurs fois étudiées et comparées dans la littérature, pour

divers mélanges de gaz. Ces activités catalytiques sont majoritairement évaluées en analysant les compositions de gaz en sortie d'expérience, soit sur poudre, soit sur pile complète.

En général, les matériaux de cathode catalysent la réaction d'oxydation totale des hydrocarbures (1), le dioxyde de carbone étant le principal composé observé en sortie de réacteur. Shao et Haile [72] ont comparé les activités des poudres de BSCF, LSCF et SSC sous un mélange C_3H_8/O_2 en fonction de leur conversion du propane et de l'oxygène ; les résultats sont présentés en figure 1-29. BSCF a démontré le plus faible taux de conversion parmi les trois matériaux testés sur toute la gamme de température étudiée. LSCF, quant à lui, a présenté la plus forte conversion des deux gaz, indiquant une forte activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures. Rembelski *et al.* [69] en 2012 ont observé un comportement similaire en comparant les activités catalytiques des mêmes matériaux et de LSM sous un mélange CH_4/O_2 . Dans les deux cas, l'activité catalytique des matériaux augmente avec la température.

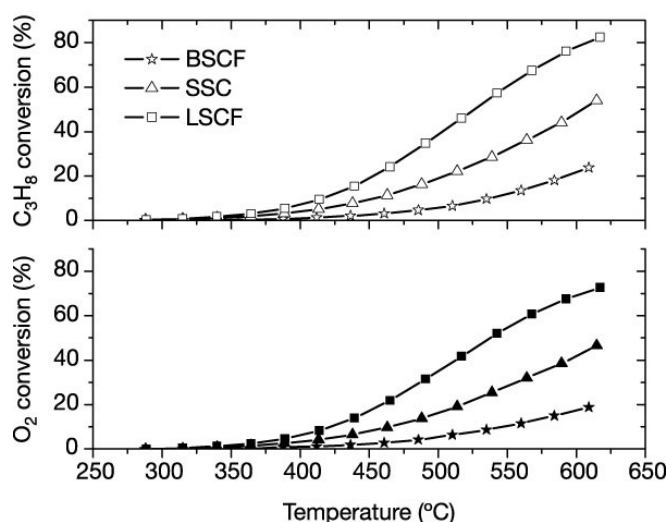


Figure 1-29. Evolution des taux de conversion du propane et de l'oxygène en fonction de la température pour trois matériaux de cathode [72]

La température de traitement thermique de la cathode lors de la mise en forme de la cellule est un facteur important influant sur son activité catalytique. En effet, LSM recuit à 1200°C présente des taux de conversion du méthane et de l'oxygène inférieurs à ceux obtenus lorsque le matériau a été traité thermiquement à 1100°C, la surface spécifique étant inférieure après un traitement thermique à 1200°C [77]. Des études similaires ont été menées sur SSC en comparant les tensions en circuit ouvert et les performances pour plusieurs températures de recuit. La valeur optimale pour SSC ayant été déterminée à 900°C [71].

Les matériaux de cathode peuvent présenter des activités catalytiques plus ou moins importantes en fonction de l'hydrocarbure utilisé. Ainsi, Shao *et al.* [74] ont soumis BSCF à divers mélanges hydrocarbure (méthane ou éthane ou propane)/oxygène : il s'est montré le plus actif pour l'oxydation du propane, débutant la catalyse à partir de 400°C, et moins actif pour la catalyse de l'oxydation du méthane. De même, SSC se montre plus actif pour l'oxydation de l'éthane que du méthane [49].

3.1.3.4. Stabilité chimique

Un matériau de cathode ne se dégradant pas sous un mélange hydrocarbure/oxygène est requis pour le bon fonctionnement du système, une bonne stabilité chimique du matériau lui confèrera en effet une bonne durabilité.

La faible stabilité chimique du matériau BSCF, pourtant le plus efficace, a été démontrée sous un mélange contenant une faible quantité de dioxyde de carbone. En effet, le CO₂ empoisonne de façon irréversible la cathode en s'adsorbant en surface ou formant des carbonates [78]. Les sites actifs sont obstrués inhibant ainsi l'adsorption et la dissociation de l'oxygène. Le même comportement fut également observé pour ce matériau ainsi que pour SSC par Viricelle *et al.* [64] et Rembelski *et al.* [69] lors de leurs tests sur poudre de 5 heures dans des mélanges C₃H₈/O₂ et CH₄/O₂, respectivement. LSCF et LSM, au contraire, se sont montrés particulièrement stables dans ces atmosphères et aucune modification de structure ne s'est produite.

3.2. Géométries

3.2.1. Planaire

Il existe différents types de géométries dans le cas des piles monochambres ; la simplicité de mise en forme a placé la géométrie planaire au centre des recherches. Historiquement, la première géométrie planaire développée est la géométrie en électrolyte support (les électrodes sont déposées de part et d'autre de l'électrolyte). « Héritée » des piles à combustible conventionnelles, elle démontre une certaine simplicité d'élaboration. Les géométries électrode support [60] et électrodes co-planaires [79, 80] sont maintenant plus régulièrement étudiées.

Comme il a été évoqué dans les paragraphes précédents, la réduction de l'épaisseur de l'électrolyte permet une diminution du trajet de conduction ionique et donc une réduction des pertes ohmiques entraînant ainsi de meilleures performances. Généralement, l'anode est utilisée

comme support de par sa résistance mécanique apportée par le nickel du cermet. Elle est aujourd'hui la géométrie la plus utilisée.

La configuration planaire avec les électrodes déposées côte à côte sur l'électrolyte est peu utilisée à cause des performances délivrées généralement plus faibles mais possède néanmoins un fort potentiel de miniaturisation. Dans cette configuration, des performances optimisées par la diminution des pertes ohmiques sont obtenues en réduisant la largeur des électrodes et l'espacement entre elles [81].

Les électrodes interdigitées (exemple en figure 1-30), configuration en série miniaturisée des électrodes co-planaires, ont notamment fait l'objet de nombreux développements dans les groupes de recherche de Gauckler [82], Ahn [83] et Napporn [35, 80, 84–87]. La meilleure densité de puissance obtenue à ce jour en géométrie co-planaire est 245 mW.cm^{-2} [88], ce qui reste encore en deçà des résultats obtenus en géométrie planaire anode support.

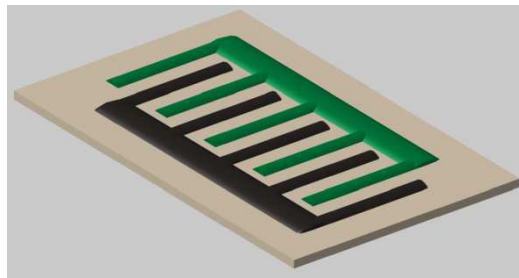


Figure 1-30. Electrodes interdigitées [35]

3.2.2. Tubulaire

Largement étudiée en SOFC conventionnelle, cette géométrie est peu présente dans la littérature monochambre. Elle est plus complexe à mettre en forme que la géométrie planaire et présente peu d'avantages notables par rapport à cette dernière en conditions monochambres. Akhtar *et al.* [55] l'ont développée dans leurs travaux en utilisant l'anode comme support tubulaire : elle permet d'obtenir une meilleure résistance aux chocs mécaniques et un meilleur taux d'utilisation du combustible. Ils ont pu obtenir une densité de puissance maximale de 122 mW.cm^{-2} .

3.3. Résultats remarquables de piles SOFC monochambres

3.3.1. Influence des conditions de fonctionnement

Les recherches sur les cellules SOFC monochambres ont nettement amélioré les densités de puissance délivrées par les cellules. Outre les progrès réalisés sur les matériaux en eux-mêmes et les paramètres liés à ces matériaux (porosité, épaisseur...), une meilleure compréhension de l'influence des conditions de fonctionnement sur les performances a permis d'atteindre des performances proches de celles régulièrement obtenues en SOFC conventionnelle.

Influence du rapport $R = \text{HC}/\text{O}_2$

Ce paramètre est couramment étudié dans la littérature et des conclusions contradictoires sur son influence en ressortent.

Pour des mélanges CH_4/O_2 , Jacques-Bédard *et al.* [66], Morales *et al.* [68], ainsi que Hao *et al.* [89] ont observé une augmentation de la densité de puissance pour un rapport R croissant jusqu'à un maximum pour un R donné. Rembelski *et al.* [48] ont quant à eux noté une diminution linéaire de la densité de puissance pour des rapports plus riches en méthane. Les deux évolutions sont illustrées en figure 1-31.

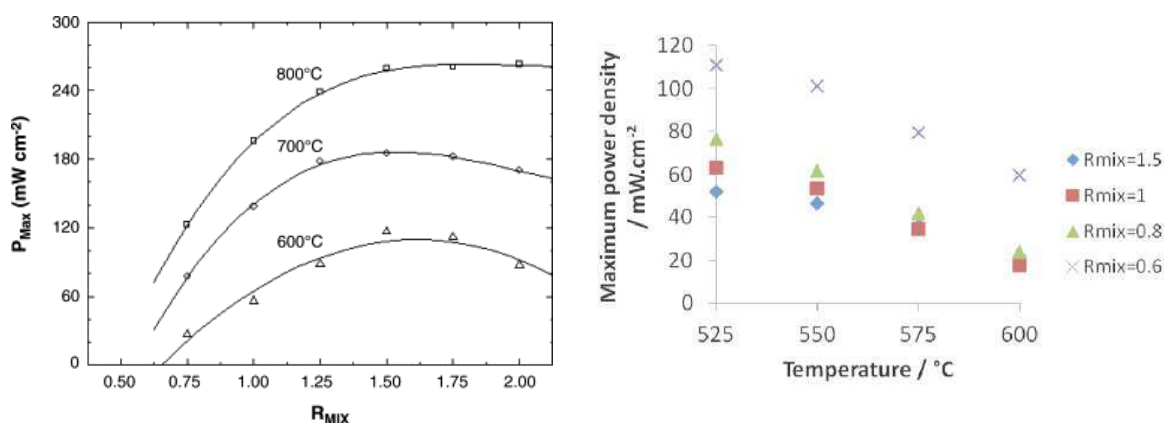


Figure 1-31. Evolution de la densité de puissance en fonction de $R=CH_4/O_2$ selon deux sources : à gauche : Jacques-Bédard *et al.* [66], à droite : Rembelski *et al.* [48]

De même, deux tendances opposées pour l'évolution de l'OCV se dégagent selon les sources ; Shao *et al.* [60] et Jacques-Bédard *et al.* [66] ont observé une augmentation de la tension en circuit ouvert lorsque le rapport R augmentait, c'est-à-dire lorsque le mélange est plus riche en hydrocarbure, tandis que Rembelski *et al.* [48] ont observé l'inverse. Ces derniers ont attribué ce phénomène à la porosité de l'électrolyte. En effet, comme évoqué dans les paragraphes précédents, l'hydrogène est susceptible de diffuser au travers de l'électrolyte de l'anode vers la cathode. Ainsi, si moins de méthane est fourni par le mélange, moins d'hydrogène diffuserait via la porosité ouverte.

Des études sur l'influence de R sur le taux d'utilisation et l'efficacité globale du système ont aussi été effectuées. Rembelski *et al.* [48] et Hao et Goodwin [90] ont à nouveau observé des tendances contraires, Rembelski *et al.* observant une augmentation de ces deux paramètres avec le rapport R , et Hao *et al.* l'inverse.

La porosité influencerait donc l'évolution des différents paramètres en fonction du rapport R .

Influence de la température

La température influence tout particulièrement la catalyse des réactions se produisant au sein de la cellule. Les études d'activité catalytique et de stabilité présentées dans les parties 3.1.2.4 et 3.1.2.5 ont mis en évidence une limite basse de température en dessous de laquelle l'anode ne présente plus d'activité catalytique.

Lorsque la température augmente, les réactions d'oxydation des hydrocarbures sont activées, aussi bien du côté anodique que cathodique, le matériau d'anode présente une activité catalytique bien supérieure à celle de la cathode. Lorsque la température devient trop élevée,

l'OCV diminue (figure 1-32) ; l'activité catalytique de la cathode devenant trop importante diminuant ainsi la quantité d'oxygène disponible.

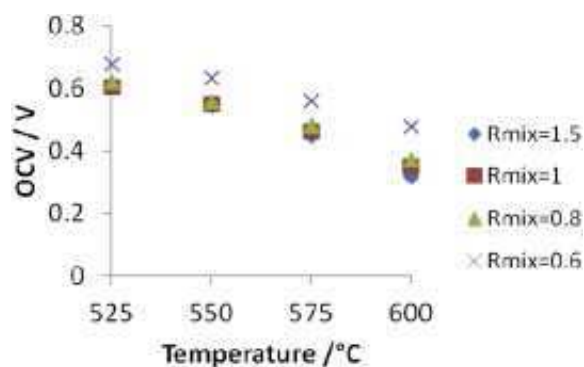


Figure 1-32. Evolution de l'OCV en fonction de la température [48]

Lorsque la température décroît, un autre effet entre en conflit avec l'augmentation de l'OCV pour l'obtention de plus hautes densités de puissance. En effet, les résistances de polarisation augmentent lorsque la température de fonctionnement diminue, les cinétiques des réactions électrochimiques étant plus lentes.

Une température optimale existe donc pour laquelle l'activité de l'anode est maximale, celle de la cathode minimale et les résistances de polarisation faibles.

Un autre aspect à prendre en compte concernant la température est l'effet d'élévation de la température provoquée par les réactions exothermiques de la pile pouvant atteindre plus d'une cinquantaine de degrés. Cette élévation de température, appelée ΔT dans la littérature, est influencée par le rapport R et évolue en fonction de sa valeur. Par conséquent, étant donné que l'oxydation totale est plus exothermique que l'oxydation partielle, ΔT augmente lorsque la valeur de R se rapproche de la valeur correspondant au rapport stœchiométrique de l'oxydation totale [91].

Morel *et al.* [91] ont démontré que la température n'est pas uniforme sur toute la longueur de la cellule et qu'une inhomogénéité de la puissance délivrée en résulte. En effet, lorsque le flux arrive parallèlement à la cellule, les réactions d'oxydation des hydrocarbures provoquent une augmentation de la température locale permettant d'atteindre de plus hautes densités de puissance à cet endroit.

Influence du débit de gaz total

Le débit démontre une influence non négligeable sur les performances d'une cellule monochambre. De nombreux auteurs ont observé une augmentation de la densité de puissance, et de la tension en circuit ouvert [92] lorsque le flux de gaz augmente. Cependant, l'accroissement du débit de gaz a une influence négative sur le taux d'utilisation car une plus grande quantité de gaz circule sur la cellule sans être utilisé à cause du temps de séjour réduit [90] (figure 1-33).

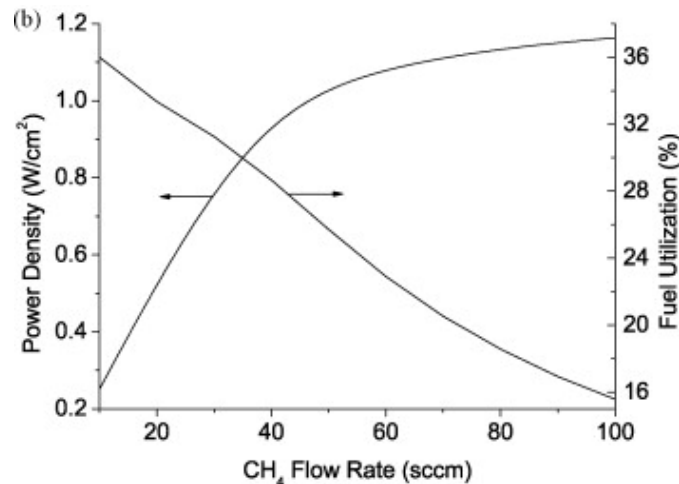


Figure 1-33. Evolution de la densité de puissance et du taux d'utilisation du combustible en fonction du débit pour $R=\text{CH}_4/\text{O}_2=1,25$ et $T=750^\circ\text{C}$ (dans ce cas, le débit entrant de méthane est représenté, il est proportionnel au débit total, le rapport R étant fixé) [90]

Influence de la distribution de gaz

L'étude de la distribution des gaz autour de la cellule est un point important. Stefan *et al.* [93] ont mis en évidence l'importance de la distribution de gaz sur les performances en étudiant plusieurs dispositions de cellules et de circuits de gaz. Les meilleures performances ont été obtenues pour un tube ouvert laissant passer le flux d'un bout à l'autre et une circulation de gaz parallèle à la cellule.

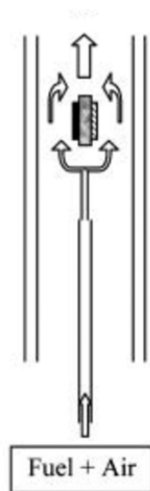


Figure 1-34. Configuration considérée comme la plus favorable selon Stefan *et al.* [93]

Une meilleure distribution de gaz permet d'obtenir de meilleures efficacités par une utilisation optimisée du combustible. De plus hautes performances peuvent également être obtenues par l'amélioration du passage de gaz le long de la cellule. Morel *et al.* [91] et Rembelski *et al.* [48], ont développé des porte échantillons dotés de circuits de gaz afin d'augmenter son temps de séjour sur la cellule. Morel *et al.* ont montré qu'une configuration fermée sur les bords, par opposition à une configuration ouverte, permet de confiner les gaz sur la cellule et conduit ainsi à de meilleures performances de cellule (figure 1-35).

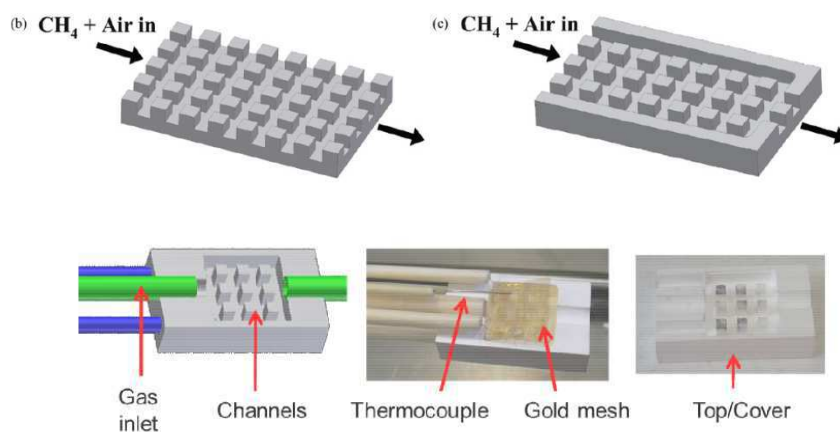


Figure 1-35. Porte échantillons utilisés par Morel *et al.* [91] (en haut) et Rembelski *et al.* [48] (en bas)

3.3.2. En monocellule

Les performances atteintes sont généralement inférieures à celles des piles conventionnelles mais les efforts de recherche de ces dernières années permettent d'atteindre tout de même des résultats se rapprochant des valeurs classiquement obtenues en configuration deux chambres. Les premiers résultats obtenus par Hibino et Iwhara [36] sur une cellule Ni-YSZ/YSZ/Au n'atteignaient guère plus de 2 mW.cm^{-2} en électrolyte support ; à force d'améliorations, ils ont pu atteindre, dans cette même configuration, des puissances de 644 mW.cm^{-2} sous CH_4/O_2 [52]. Ces dernières années des puissances de plusieurs centaines de mW.cm^{-2} sont régulièrement atteintes par le groupe de Shao en utilisant une géométrie anode support [72–74]. Une communication de 2012 [73] fait état d'une puissance délivrée de l'ordre de 1500 mW/cm^2 à 700°C par une pile anode support Ni-YSZ/YSZ-SDC (électrolyte bi-couche)/BSCF-SDC sous mélange méthane-oxygène ($R=2$), la courbe de polarisation de cette pile est présentée en figure 1-36.

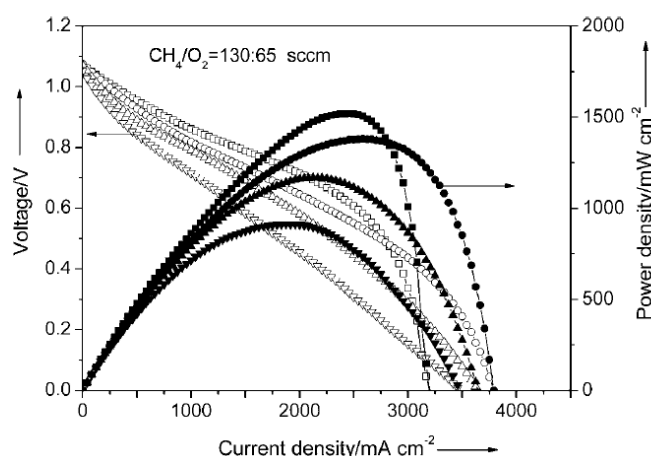


Figure 1-36. Courbe de polarisation d'une cellule Ni-YSZ/YSZ-SDC/BSCF-SDC sous CH_4/O_2 pour différentes températures (carrés : 700°C , ronds : 650°C , triangles vers le haut : 600°C , triangles vers le bas : 550°C) [73]

Ces bons résultats nécessitent tout de même un certain recul. Le matériau BSCF a été choisi pour sa faible activité catalytique envers l'oxydation des hydrocarbures. Cependant, d'après certains auteurs, il ne se montre pas stable en conditions monochambres ; il est donc probable que les bonnes performances obtenues avec ce matériau ne se montrent pas stables sur une longue durée. De plus, le mélange utilisé est constitué uniquement de méthane et d'oxygène, alors que, généralement, les mélanges employés sont dilués dans un gaz vecteur (Ar , N_2 ou He).

Ce même groupe de recherche a développé un concept très intéressant permettant de s'affranchir d'un des défis technologiques des piles à combustible qui est leur température de

fonctionnement élevée [61]. En effet, ils ont montré que la cellule pouvait entretenir elle-même la température nécessaire pour son fonctionnement (500-600°C) par l'unique action des réactions exothermiques. Dans un mélange propane-oxygène, la cellule Ni-SDC/SDC/ BSCF-SDC sur laquelle était déposée une couche de catalyseur Ru-CeO₂ nécessaire pour améliorer l'activité catalytique de l'anode, a délivré une densité de puissance maximale de 247 mW.cm⁻² pour une température initiale de four de 500°C, une initialisation en température étant tout de même requise.

3.3.3. En stack

A ce jour et malgré la facilité d'empilement et la compacité du stack, il existe relativement peu d'études en stack en configuration monochambre. Parmi les quelques groupes ayant travaillé sur les montages en stack, Yano *et al.* [41] et Nagao *et al.* [42] ont étudié un stack de douze cellules en sortie de moteur de scooter et Shao *et al.* [61] ont développé leur système de cellule auto-entretenu en stack de deux cellules (anodes face à face) atteignant des puissances de l'ordre de 400 mW. Le groupe de Su [95–99] s'est particulièrement intéressé au montage en stack. Ils ont notamment étudié la distribution des gaz en modifiant le système de circulation de gaz ou la disposition des cellules dans le stack.

Des formes de stack originales sont issues de leurs travaux et illustrées en figure 1-37 :

- Une configuration de quatre cellules en hélice délivrant une puissance totale de 421 mW et une OCV de 3,5 V à 750°C sous CH₄/O₂, la disposition symétrique en hélice permettant une distribution identique des gaz pour toutes les cellules [95]
- Une configuration en anneau de quatre cellules délivrant une puissance totale de 368 mW et une OCV de 3,4 V à 700°C sous CH₄/O₂. L'ajout d'une cellule supplémentaire sur le dessus du stack permet d'atteindre une puissance de 380 mW et d'augmenter le taux d'utilisation de 0,25% [96]
- Une configuration angulaire de deux cellules dans laquelle les anodes et les cathodes se trouvent de part et d'autre d'un angle. Ce concept délivrant une puissance totale de 14.9 mW et une OCV de 1,4 V à 800°C sous CH₄/O₂, la résistance ohmique est diminuée grâce à cette disposition angulaire [97]

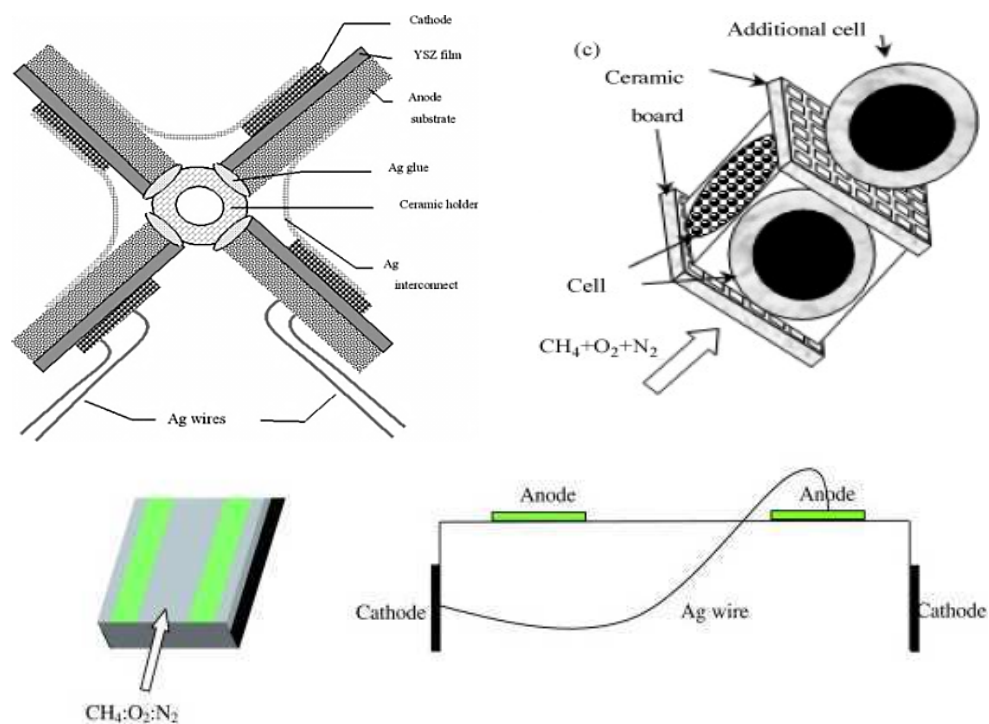


Figure 1-37. Configurations originales de stack de piles SOFC monochambres. En haut à gauche : en hélice [95], en haut à droit : en anneau [96], en bas : en angle [97]

Mis à part ces concepts originaux, Liu *et al.* [98] ont étudié une configuration plus classique de cellules parallèles au flux, obtenant un maximum de puissance de 282 mW et une OCV de 2,5 V à 800°C sous CH_4/O_2 . En configuration anode face à la cathode (A-C), avec trois cellules, ils ont démontré qu'une différence de performance existe entre les cellules dépendant de leur position dans le stack. La cellule du milieu présente les densités de puissance les plus élevées mais une tension en circuit ouvert inférieure à celles des deux autres cellules. Cette différence est causée par une différence de résistances des cellules, la cellule du milieu présentant la plus faible résistance car elle est soumise à une température plus élevée résultant des effets de surtempérature des deux autres cellules.

Quelques années plus tard, Liu et Lü [100] ont étudié l'influence de la disposition des cellules les unes par rapport aux autres en travaillant sur trois configurations de deux cellules : les anodes se faisant face (A-A), les cathodes se faisant face (C-C) et l'anode faisant face à la cathode (A-C). Les cellules en configuration C-C, séparées par une simple plaque céramique percée de plusieurs trous, leur ont permis d'obtenir les meilleures puissances, atteignant 740 mW à 700°C. Ces performances diminuent avec un débit de gaz croissant contrairement à la configuration A-A. La puissance maximale a été obtenue pour un débit total de 18 L.h^{-1} tandis

que la puissance maximale de la disposition A-A égale à 400 mW est obtenue pour un débit total de 40,8 L.h⁻¹.

Récemment, Tian *et al.* [99] ont développé un système de distribution de gaz illustré en figure 1-38 (configuration Tube-1) constitué d'un tube de la longueur du stack percé d'entrées permettant l'arrivée des gaz directement au niveau de chaque cellule diminuant ainsi l'impact des autres cellules sur la performance d'une cellule donnée. Un débit élevé est nécessaire pour obtenir des performances similaires entre les cellules. Un stack de quatre cellules a ainsi délivré une puissance de 260 mW et une tension en circuit ouvert de 3,8 V à 700°C sous CH₄/O₂.

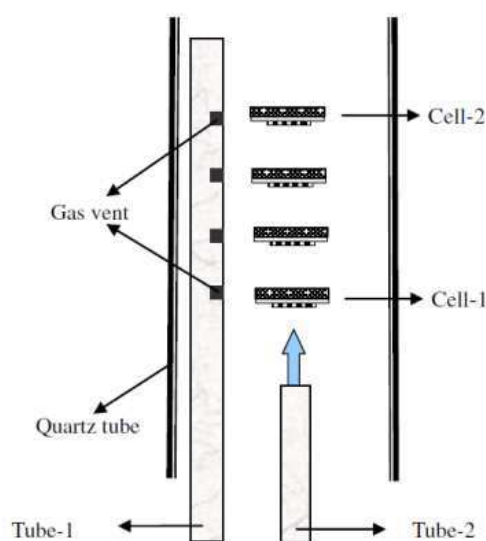


Figure 1-38. Distribution de gaz élaborée par Tian *et al.* [99] (Tube-1)

Dans tous les cas développés ci-dessus, des matériaux conventionnels ont été employés. Seule une optimisation du flux de gaz a été réalisée, ce qui augure des performances plus élevées si les matériaux du stack étaient eux aussi optimisés.

4. Conclusion : innovation du projet de thèse

Le projet développé dans cette thèse a pour but d'élaborer un système permettant de récupérer l'énergie chimique des hydrocarbures imbrûlés par le moteur et de les transformer en électricité pouvant être réutilisée par différents organes du véhicule. L'efficacité énergétique des automobiles en serait améliorée et les effluents gazeux diminués. Ainsi, ce système propose une

double qualité de récupération d'énergie et de dépollution contrairement aux systèmes déjà employés.

Basé sur l'idée décrite par l'équipe de Hibino dans leurs travaux de 2008, le projet tente d'apporter des améliorations à leur procédé utilisant une pile à combustible SOFC en configuration monochambre. L'intérêt de cette configuration par rapport à la configuration classique est qu'elle permet de s'affranchir de contraintes liées au scellement permettant ainsi d'imaginer de nouvelles géométries de cellules, de simplifier la distribution des gaz et de réduire l'encombrement des stacks.

En regard de l'étude bibliographique exposée dans ce chapitre, la marge d'optimisation du procédé de Hibino est grande. Le projet exposé dans cette thèse a pour but d'améliorer les densités de puissance obtenues lors des recherches précédentes en optimisant différents paramètres.

En premier lieu, la géométrie électrolyte support n'est pas adaptée pour atteindre des performances élevées, elle est remplacée dans cette étude par une géométrie anode support plus adéquate.

En outre, les matériaux employés dans leurs articles étant considérés comme conventionnels, ce projet expose l'étude des matériaux les plus performants dans le domaine des monochambres et pour la gamme de température régnant en sortie de moteur (500-700°C) : BSCF, SSC et LSCF pour la cathode, CGO pour l'électrolyte et Ni-CGO pour l'anode. Le projet est basé également sur l'expérience du département PRESSIC du centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne au sein duquel Sorina Udriou [3], Geoffroy Gadacz [4] et Damien Rembelski [5] ont étudié ces matériaux en SOFC monochambre.

Afin de conférer une innovation supplémentaire, un matériau de cathode jusqu'alors seulement étudié en SOFC conventionnelle a été introduit : le $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Cette phase de Ruddlesden-Popper démontre de bonnes propriétés de conduction mixte : Boehm *et al.* [101] ont mesuré une conductivité électronique σ_{el} de 120 S.cm^{-1} et de bonnes propriétés de conduction ionique à 600°C. Cependant, cette phase est relativement instable et la formation de $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ et d'oxydes de praséodyme sous oxygène pour des températures de l'ordre de 850°C a déjà été évoquée dans plusieurs études [101–106]. Zhou *et al.* [108] en 2012 ont étudié les performances de ce matériau en pile complète SOFC conventionnelle et la densité de puissance obtenue (700 mW.cm^{-2} à 750°C) s'est montrée stable sur une durée de 1000 heures, alors que la performance de BSCF pourtant supérieure chutait, et que celles des autres matériaux étaient inférieures.

D'un point de vue mélange de gaz, le choix pour ce projet s'est porté sur un mélange représentant la composition de gaz au sein du pot d'échappement après un passage par un catalyseur trois voies. Il a donc été choisi plus complexe et plus proche de la réalité que celui étudié en monocellule par Yano *et al.* [41] et Nagao *et al.* [42].

Le projet a été mené en plusieurs étapes en suivant un ordre logique qui sera retranscrit dans les chapitres suivants :

- Etude des poudres selon leur stabilité dans le mélange gazeux et leur activité catalytique
- Mise en forme des cellules SOFC
- Etude des monocellules et premiers tests en stack

Chapitre 2 – Etude des matériaux composant la pile et du mélange gazeux

Caractéristiques aux piles SOFC en configuration monochambre, les études de stabilité et d'évolution de l'activité catalytique des électrodes sont un point important à aborder avant toute opération en pile complète. Elles permettent de déterminer les matériaux les plus aptes au fonctionnement dans cet environnement complexe et de choisir les conditions optimales afin d'obtenir les meilleurs résultats lors des tests de pile. Les résultats d'études de stabilité des matériaux ainsi que de leur activité catalytique sont très courants dans la littérature mais concernent des mélanges « simples » composés seulement d'hydrocarbures et d'oxygène ou d'air. En effet, la composition utilisée dans ce projet est complexe et différents gaz peuvent réagir entre eux ou détériorer les matériaux. Une nouvelle analyse de ces comportements est donc nécessaire de par la différence du mélange gazeux étudié dans le cas présent.

Dans ce chapitre, nous abordons tout d'abord les caractérisations physico-chimiques classiques intrinsèques à chaque matériau en partie 1, puis une étude préliminaire du mélange gazeux est développée en partie 2 afin d'étudier sa stabilité. La partie 3 du chapitre porte sur la réactivité des poudres de cathode vis-à-vis des composants du mélange afin de déterminer leur stabilité chimique sous le mélange de gaz. Par la suite, une étude d'activité catalytique présentée en parties 3 et 4 est menée sur les poudres de cathode et d'anode afin d'évaluer leur comportement vis-à-vis du mélange et leur potentiel en tant que matériau d'électrode pour un fonctionnement en pile complète.

1. Caractérisations physico-chimiques des poudres commerciales

Les matériaux choisis pour ce projet ont été largement étudiés au cours des années précédentes au sein du centre SPIN de l'EMSE. Toutes d'origine commerciale, les poudres d'électrode et d'électrolyte ont, avant toute chose, été caractérisées selon certaines méthodes exposées ci-dessous et en annexe (Diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage) afin de compléter ou de vérifier les données fournisseur.

1.1. Matériaux de cathode

1.1.1. Choix des matériaux de cathode

Quatre matériaux de cathode ont été sélectionnés en considérant les propriétés énoncées dans le chapitre Bibliographie en partie 3.1.3 et les études menées au sein du laboratoire.

Les matériaux de type cobaltite dérivés de la pérovskite $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, tels que $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) et $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) choisis pour leurs propriétés de conductivité mixte, ont fait l'objet d'études poussées lors des thèses de Sorina Udriou en 2009 [3] et Damien Rembelski en 2012 [5]. Le dernier matériau choisi est le nickelate de praséodyme, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO), pour ses bonnes propriétés de conduction mixte [101–106, 108]. Principalement étudié en configuration double chambre, il n'a fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune étude pour une application monochambre. Son comportement dans un mélange de gaz réducteur et oxydant n'a, par conséquent, jamais été analysé.

Les caractéristiques physico-chimiques des trois premiers matériaux de cathode ne sont pas décrites dans cette partie, les résultats ayant déjà été exposés dans des travaux antérieurs, ils ont été regroupés dans un tableau récapitulatif (tableau 2-1 en partie 2.2 de ce chapitre). Seules les caractérisations relatives au matériau PNO réalisées dans ces travaux sont présentées en détail dans les paragraphes suivants.

1.1.2. Poudre de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Fournie par Marion Technologies, la poudre de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ de couleur noire présente, selon le fournisseur, une surface spécifique de $4,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un diamètre médian (d_{50}) de $0,5 \mu\text{m}$. Aucune donnée de pureté n'est fournie sur le certificat qualité.

Pour s'assurer de l'exactitude des données fournisseur, différentes caractérisations physico-chimiques ont été réalisées sur la poudre.

Tout d'abord, la taille moyenne des particules de PNO a été évaluée par granulométrie Laser. Les mesures ont été réalisées sur un Mastersizer 2000 de la société Malvern. En cas d'agglomération, les poudres en suspension dans l'eau ou l'éthanol ont été passées aux ultrasons à 130 W sur un appareil Vibracell de la société Bioblock Scientific.

Un pré-traitement à 650°C pendant deux heures s'est avéré nécessaire avant la mesure par granulométrie laser afin de retirer un polymère enrobant la poudre. La différence entre la poudre formulée et une poudre libérée de son polymère est visible en figure 2-1. La poudre non traitée thermiquement présente deux contributions à environ 0,5 μm et 35 μm . La poudre traitée s'agglomère tout de même aisément, une suspension dans l'éthanol ainsi qu'un passage aux ultrasons à 130 W pendant deux minutes ont été nécessaires afin d'obtenir une mesure fiable du diamètre des particules. Le diamètre médian obtenu est de 0,5 μm , en accord avec les données du fournisseur.

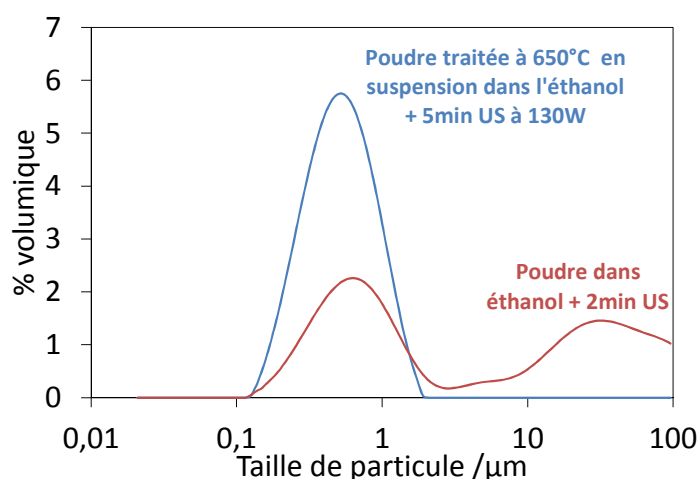


Figure 2-1. Distribution de taille des particules de la poudre PNO avant et après traitement thermique à 650°C

La microstructure de la poudre est présentée en figure 2-2. La poudre brute se présente sous forme de particules de forme allongée d'environ 350 sur 600 nm, ce qui concorde relativement bien avec les mesures obtenues en granulométrie qui considère des particules sphériques d'environ 500 nm de diamètre. Ces particules sont réparties en petits (environ 5 à 10 μm) et gros (environ 20 à 50 μm) agglomérats.

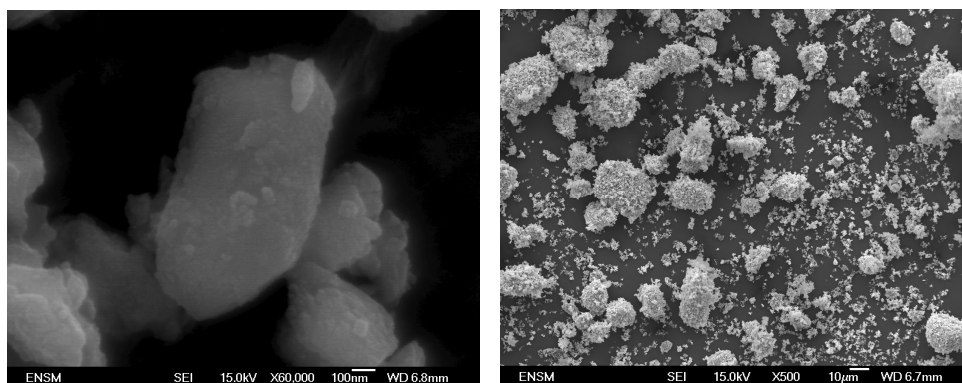


Figure 2-2. Micrographies de la poudre brute de PNO

La surface spécifique de ce matériau a été mesurée à $4,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, en accord avec les données fournisseur. Cette mesure a été réalisée par la méthode Brunauer Emmett Teller (BET) sous azote avec l'appareil ASAP 2010 de la société Micromeritics.

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée sur la poudre brute, sans pré-traitement thermique. Le diffractogramme obtenu est présenté figure 2-3.

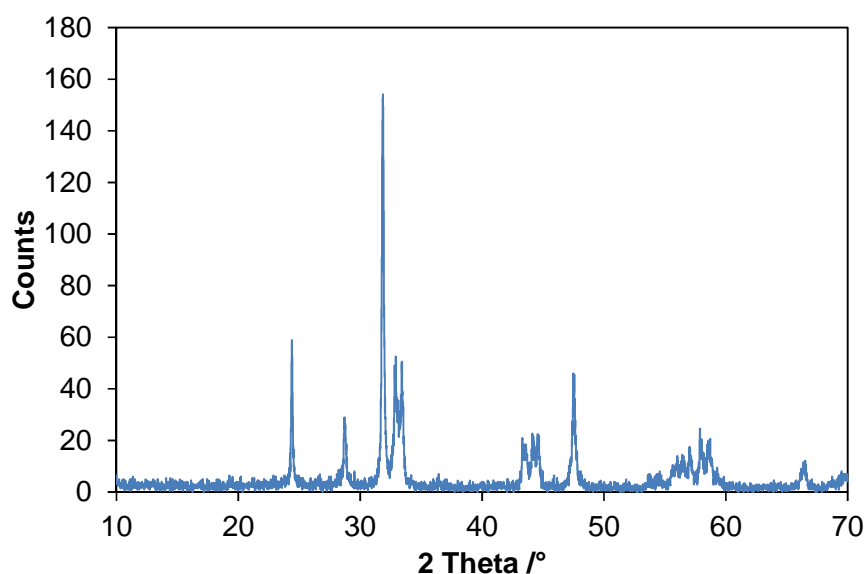


Figure 2-3. Diffractogramme de la poudre brute de PNO

Seules les raies correspondant à la phase de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont visibles, aucune autre phase n'est présente. La poudre est donc considérée comme pure et cristallise dans un système orthorhombique selon la fiche ICDD 01-099-0970. La taille des cristallites a été évaluée par la formule de Scherrer (Equation 2-1) :

$$\text{Equation 2-1} - t = \frac{k\lambda}{\varepsilon \cos\theta}$$

Avec : t le diamètre des cristallites, λ la longueur d'onde du faisceau incident, θ l'angle d'incidence, ϵ la largeur à mi-hauteur du pic considéré ou sa largeur intégrale et k un facteur qui vaut 0,9 si on considère la largeur à mi-hauteur du pic et 1 et si c'est la largeur intégrale qui est prise en compte.

Une taille de cristallite d'environ 51,7 nm a été estimée à partir de la raie la plus intense (à $31,75^\circ$).

1.2. Matériaux d'anode et d'électrolyte

Pour ce projet, le matériau d'anode choisi est un composite céramique-métal constitué du nickel, bon catalyseur de l'oxydation partielle des hydrocarbures, et du matériau d'électrolyte.

L'oxyde de nickel est utilisé pour la mise en forme des cellules puis réduit ; les caractéristiques énoncées dans le tableau 2-1 sont celles de la poudre de NiO fournie par Novamet.

Compte tenu des faibles températures de fonctionnement envisagées (400-600°C), la cérine gadolinée a été sélectionnée pour sa meilleure conductivité ionique que la zircone yttrée à ces températures. Deux poudres d'origines différentes ont été utilisées. Une poudre fournie par Rhodia a été utilisée pour la mise en forme de l'anode ainsi que lors de l'étude de densification de l'électrolyte, l'autre poudre fournie par Fuel Cell Materials a été utilisée pour la mise en forme de l'électrolyte et pour l'élaboration de la cathode composite.

Les caractérisations physico-chimiques ont été réalisées ; les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau récapitulatif 2-1.

Tableau 2-1. Caractérisations physico-chimiques des différents matériaux utilisés dans cette étude

Matériau	Formule complète	Fournisseur	Diamètre médian d_{50} / μm	Surface spécifique / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Maille cristalline
BSCF	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Marion Technologies	1	0,9	Cubique
SSC	$\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$	Fuel Cell Materials	0,1 – 1	9,7	Orthorhombique
LSCF	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Fuel Cell Materials	2	3,9	Rhomboédrique
PNO	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	Marion Technologies	0,5	4,2	Orthorhombique
NiO	NiO	Novamet	1 – 2	3 - 4	Cubique
CGO	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	Rhodia	0,22	12	Cubique
CGO	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	Fuel Cell Materials	3,2	8,6	Cubique

2. Etude du mélange gazeux

2.1. Choix de la composition

Peu de compositions du gaz en sortie de moteur à essence sont décrites dans la littérature. Dans les études citées dans la partie bibliographie, les compositions sont simplifiées et/ou peu exhaustives. Herman *et al.* [39] utilisent un mélange de méthane, de monoxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sans détailler les quantités respectives, et Uchiyama [40], un mélange d'hydrocarbures, d'oxydes de carbone et d'oxygène. Seules les publications de Yano [41] et Nagao [42] en collaboration avec Uchiyama exposent une composition détaillée: méthane,

éthane, propane, butane à hauteur de 1000 ppm chacun mélangés avec 1250 à 15000 ppm d'oxygène, mais aucun autre gaz tel que l'hydrogène ou le monoxyde de carbone n'est présent.

Ces compositions, simplifiées, semblent peu représentatives de l'atmosphère régnant en sortie de moteur. Pour le présent projet, les conditions se veulent plus proches de la réalité, le mélange a donc été choisi en conséquence. Basé sur les données d'un collaborateur motoriste, il représente la composition de gaz en sortie de combustion après une première dépollution par un catalyseur trois voies, les hydrocarbures (HC) sont légers (propène et propane) et en faible quantité (1000 ppm : 2/3 propène et 1/3 propane), les produits des oxydations des HC imbrûlés apparaissent en plus grande quantité, notamment l'eau et le dioxyde de carbone. Les différentes compositions variant sont nommées chacune selon un rapport R défini par le rapport de la concentration volumique des hydrocarbures sur la concentration volumique d'oxygène.

Les quantités relatives à ce mélange sont décrites dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2. Composition représentative d'un mélange de gaz d'échappement en sortie de catalyseur trois voies

$R=HC/O_2$	HC (%)	CO (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	NO _x (%)	N ₂ (%)
0,05	0,1	2,5	0,8	2	14	14	0,25	Complément
0,2	0,1	0,5	0,15	0,5	12	12	0,15	Complément

Des modifications discutées entre les différentes parties impliquées dans le projet (ENSM-SE et CEA-LITEN Grenoble) ont été nécessaires afin de rendre ce mélange réalisable en laboratoire. Les oxydes d'azote ont notamment été retirés de la composition, les quantités de départ d'hydrogène, de monoxyde de carbone, d'eau et de dioxyde de carbone ont été diminuées pour des raisons pratiques et maintenues fixes. En ce qui concerne l'oxygène, le seul paramètre choisi comme variable, les pourcentages maximum et minimum ont été remaniés de façon à correspondre aux quantités nécessaires pour les oxydations partielle ($R=HC/O_2=0,67$) et totale ($R=HC/O_2=0,21$) des hydrocarbures. Ces derniers restent inchangés par rapport à la composition proposée initialement. Un rapport intermédiaire ($R=HC/O_2=0,44$) a également été introduit. Les concentrations choisies sont répertoriées dans le tableau 2-3.

Tableau 2-3. Compositions choisies pour l'étude

$R=HC/O_2$	HC (%)	CO (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂ (%)
0,21	0,1	0,5	0,5	0,48	5	2	91,42
0,44	-	-	-	0,23	-	-	91,67
0,67	-	-	-	0,15	-	-	91,75

2.2. Mise en place du banc de test

Etant donné la complexité du mélange de gaz, aucun banc de test au sein des laboratoires de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne n'était adapté pour générer cette composition. Un montage déjà existant, utilisé pour les études d'activité catalytique lors des thèses précédentes, a été modifié. Deux bancs ont été installés à partir d'un même montage de génération et d'analyse du mélange de gaz, permettant un choix entre un four d'étude de poudre, tubulaire et vertical et un four d'étude de pile, tubulaire et horizontal (figure 2-4).

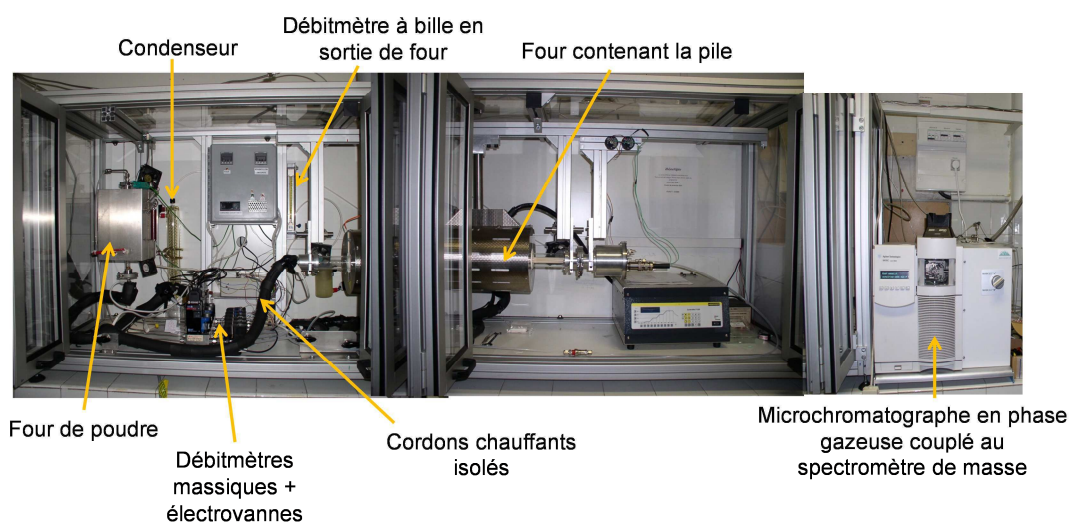


Figure 2-4. Photographie du montage complet comprenant la génération de gaz, les deux fours (poudre et pile) et les outils d'analyse

Le schéma du montage d'étude de poudre est présenté en figure 2-5. Six débitmètres massiques de la société Brooks Instruments contrôlés par le logiciel Labview ont été mis en place, chacun relié en amont à une bouteille de gaz : H₂, O₂, CO, CO₂, hydrocarbures (HC : C₃H₆, C₃H₈) et N₂. L'eau est générée par bullage de l'azote dans un bain thermorégulé par un

cryostat LAUDA, la température du bain à fixer a été calculée à partir de la formule de Rankine (Equation 2-2).

$$\text{Equation 2-2 - } \ln(p_{\text{sat}}) = 13.7 - \frac{5120}{T}$$

Avec p_{sat} , la pression de vapeur saturante de l'eau en atm et T, la température en K.

Les gaz sont mélangés à froid dans un mélangeur en verre situé en sortie des débitmètres et du bulleur. Afin de maintenir une température supérieure à la température de condensation de l'eau, un cordon chauffant a été installé le long de la ligne de gaz partant du bulleur et allant jusqu'au mélangeur.

Le mélange est ainsi conduit dans un des deux fours tubulaires, choisi selon l'étude effectuée : pile ou poudre. En sortie, il circule à travers un capteur d'humidité dont la température est maintenue à 40°C par un cordon chauffant afin de quantifier la concentration en eau du mélange. Un passage du mélange à travers un réfrigérant maintenu à 2°C à l'aide d'un cryostat LAUDA permet de condenser l'eau. Après un contrôle du débit de gaz par un débitmètre à bille, le restant de la composition de gaz est quantifié par un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ GC). Le chromatographe utilisé est un appareil de la société SRAInstruments composé de deux colonnes : un tamis moléculaire MS5A (gaz vecteur Ar), et une colonne PoraPlot U (gaz vecteur He). Sur la première colonne, les gaz H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO sont quantifiés, les hydrocarbures légers autres que le méthane et le dioxyde de carbone sont séparés sur la seconde. Le traitement des résultats est effectué par le logiciel Soprane.

Les temps de rétention du propane et du propène étant proches et non séparables par chromatographie, les hydrocarbures du mélange sont quantifiés conjointement.

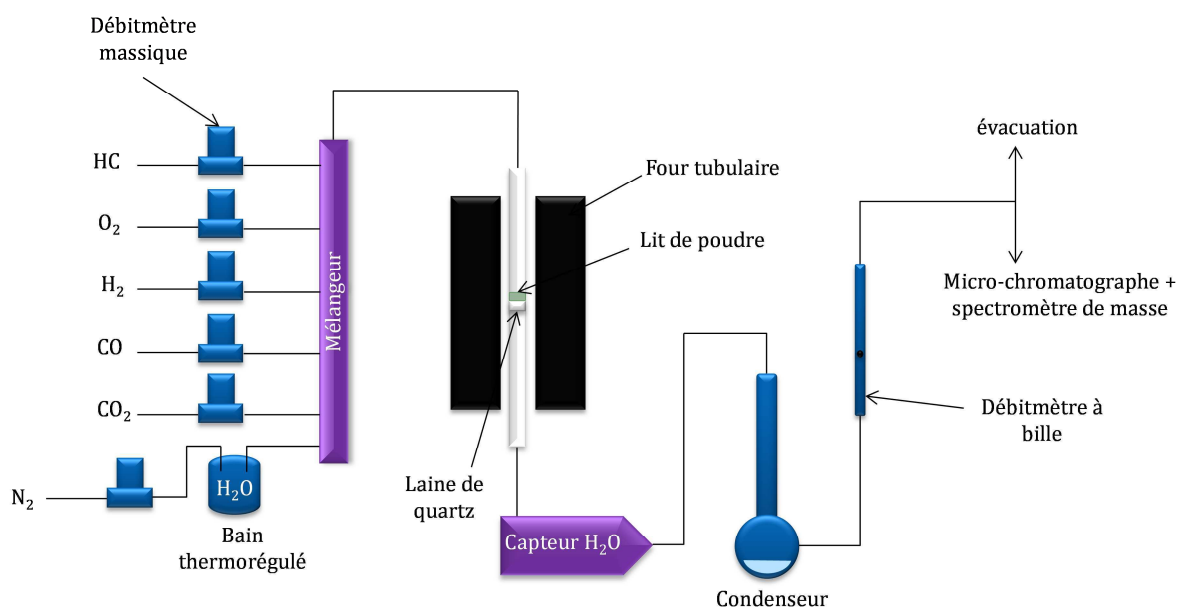


Figure 2-5. Schéma du montage expérimental pour l'étude des poudres

Compte tenu des erreurs sur la quantification des concentrations et de l'incertitude due à l'appareil de mesure, les compositions mesurées expérimentalement à 20°C par le chromatographe diffèrent des compositions théoriques, les valeurs obtenues sont exposées dans le tableau 2-4 et sont celles utilisées pour le reste de l'étude sur poudres d'électrode.

Tableau 2-4. Compositions expérimentales des mélanges de gaz utilisés pour cette étude. Les rapports R indiqués sont les R théoriques

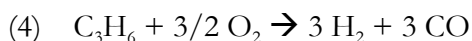
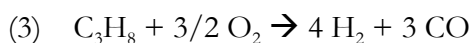
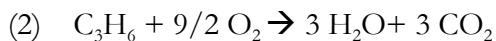
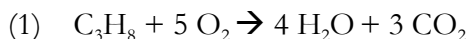
R	HC (%)	CO (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
0,21	0,090±0,005	0,47±0,05	0,47±0,01	0,47±0,01	5,35±0,05	1,4±0,2	Complément
0,44	-	-	-	0,22±0,01	-	-	-
0,67	-	-	-	0,12±0,01	-	-	-

2.3. Stabilité du mélange

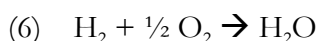
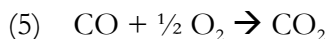
Avant tout test sur poudre et compte tenu des nombreux gaz présents dans le mélange et susceptibles de réagir entre eux, une étude préliminaire axée sur l'évolution de la composition du mélange gazeux en fonction de la température a été menée.

Les réactions possibles entre les différents composés du mélange sont les suivantes :

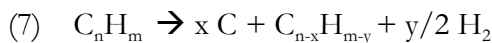
Les oxydations totales (1), (2) et partielles (3), (4) des hydrocarbures



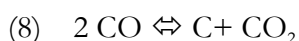
Les oxydations du monoxyde de carbone (5) et de l'hydrogène (6)



Les réactions de craquage des hydrocarbures



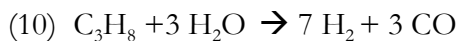
L'équilibre de Boudouard



L'équilibre du gaz à l'eau



Les reformages par l'eau,



Et par le dioxyde de carbone



2.3.1. Protocole

L'étude de la stabilité du mélange a été réalisée sur le banc décrit ci-dessus en utilisant le four à poudre tubulaire vertical. Les tests ont été effectués en l'absence de catalyseur, avec seulement le tampon de laine de quartz situé au milieu du four tubulaire et qui sert de support pour l'étude des poudres. Ils ont pour but de déterminer le domaine de température dans lequel le mélange reste stable. Les trois mélanges désignés par leur rapport $R=\text{HC}/\text{O}_2$ respectif ont été testés à différentes températures comprises entre 20 et 645°C. Des paliers de vingt minutes ont été réalisés tous les 100°C pour permettre au mélange de se stabiliser et d'effectuer les analyses de gaz.

2.3.2. Résultats

De premiers tests à un débit de 30 L.h^{-1} ont démontré une instabilité du mélange quelle que soit la quantité d'oxygène initiale, les réactions se produisant étant principalement les oxydations du monoxyde de carbone (5) et de l'hydrogène (6).

Afin d'éviter les réactions se produisant entre les différents composants du mélange de gaz, le débit de gaz a été augmenté à 60 L.h^{-1} . Le temps de séjour est réduit dans ce cas, les réactions ne sont par conséquent plus favorisées. Pour le rapport $R=0,21$, les analyses chromatographiques n'ont démontré aucune modification notable de la composition sur toute la gamme de température étudiée. Comme illustré en figure 2-6, les concentrations des différents gaz contenus dans le mélange restent stables pour une température allant de 20 à 645°C . Les légères variations visibles sur les valeurs associées aux hydrocarbures, au monoxyde de carbone et à l'eau sont liées aux incertitudes des appareillages.

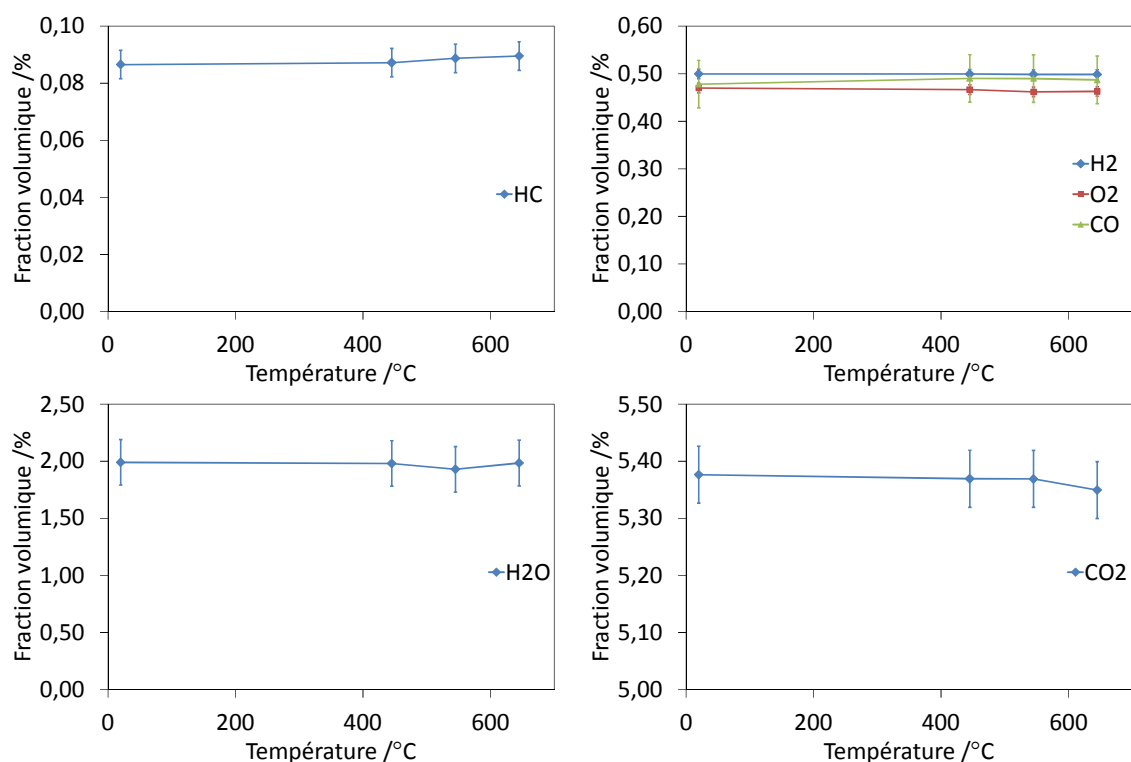


Figure 2-6. Evolution des fractions volumiques des différents gaz en fonction de la température (T_{four}) lors du test de référence $R=0,21$

Le rapport $R=0,67$ a démontré un comportement différent en montée en température (figure 2-7). Les concentrations en hydrogène et oxygène diminuent, consommées par la réaction d'oxydation (6) se produisant à l'intérieur du réacteur. La quantité d'hydrocarbures,

quant à elle, ne semble pas être modifiée. De plus, en fin de test, des traces de carbone ont été observées sur le tampon de laine de quartz. Une réaction de craquage (7) et/ou un équilibre de Boudouard (8) provoquant l'apparition du carbone se sont probablement produits au sein du réacteur.

Des expériences complémentaires ont été menées afin de déterminer à partir de quelle température le carbone se forme. Des paliers de température suivis d'une descente ont été réalisés à 535, 580, 620 et 650°C. Le carbone n'était visible sur la laine de quartz que pour les paliers de 620 et 650°C mais la composition du mélange de gaz est modifiée dès 580°C (figure 2-8). Ce mélange étant instable, il ne sera pas utilisé pour les études suivantes.

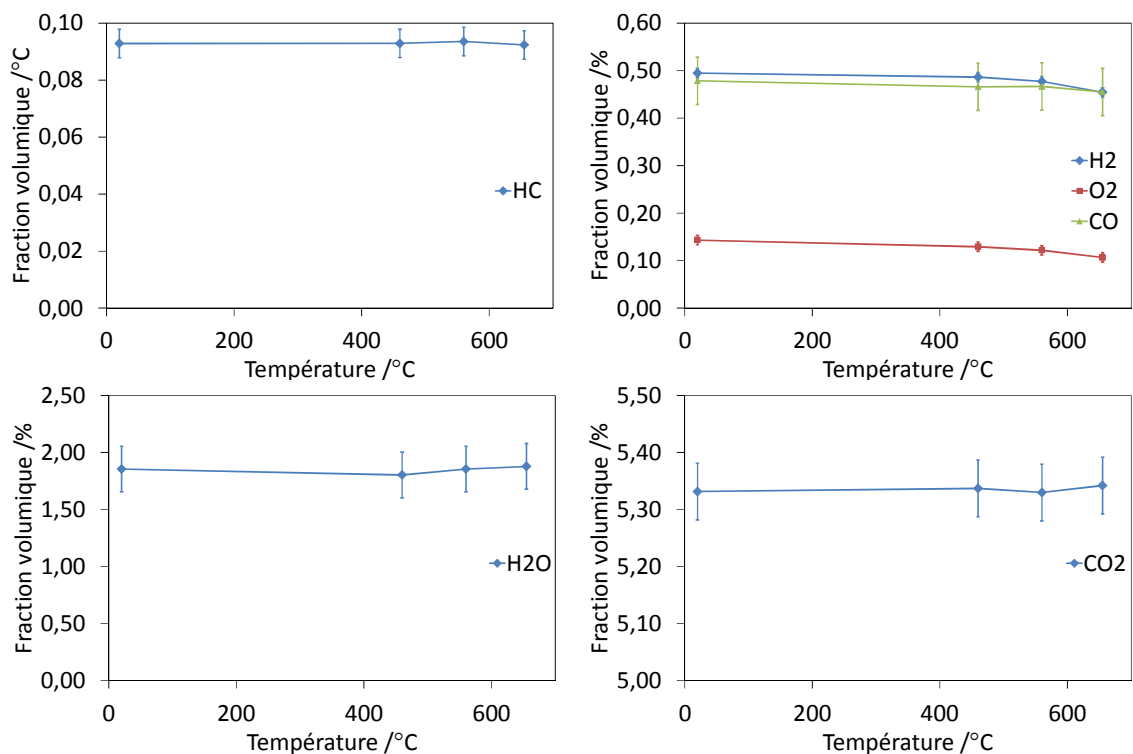


Figure 2-7. Evolution des fractions volumiques des différents gaz en fonction de la température lors du test de référence $R=0,67$

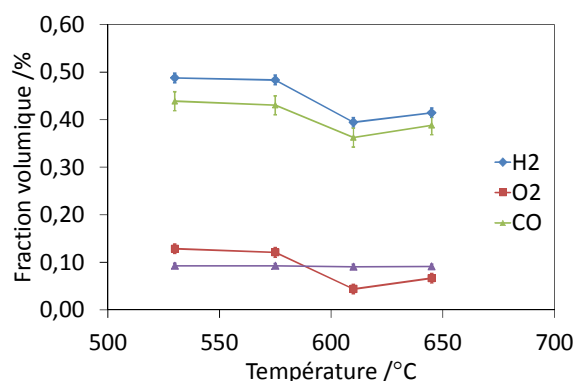


Figure 2-8. Evolution des fractions volumiques observées aux paliers de température de 535°C, 580°C, 620°C et 650°C pour un rapport $R=0,67$

Le rapport $R=0,44$, intégré en remplacement du rapport $R=0,67$ instable, a seulement été testé à une température intermédiaire ($T = 620^{\circ}\text{C}$). Les concentrations des différents composants du mélange sont restées inchangées à cette température sur toute la durée de palier de 5 heures. Les résultats des analyses de gaz pour le palier de 5 heures sont présentés en figure 2-9.

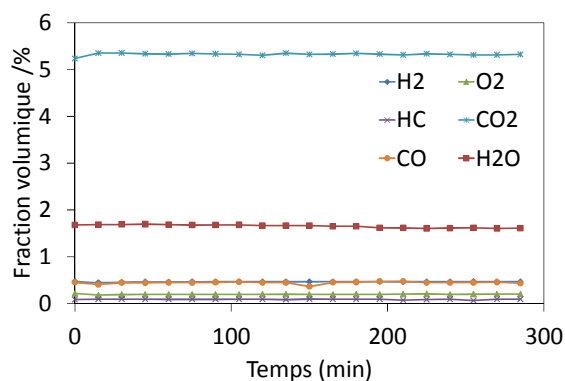


Figure 2-9. Evolution des concentrations volumiques des gaz en fonction du temps sur une durée de 5 heures à $T=620^{\circ}\text{C}$ pour $R=0,44$

Pour la suite de l'étude, les rapports $R=0,21$ et $R=0,44$ ont été conservés ; la température de travail a été limitée à 620°C pour s'assurer de la stabilité des mélanges utilisés.

3. Etude des matériaux de cathode

Les matériaux de cathode en configuration monochambre doivent respecter un cahier des charges strict explicité dans le chapitre 1. Pour rappel, de façon synthétique, le matériau de cathode adéquat doit :

- Etre compatible avec le matériau d'électrolyte des points de vue chimique et thermo-mécanique

- Etre stable sous mélange partiellement réducteur
- Etre inerte aux réactions d'oxydation des hydrocarbures ou aux réactions parasites consommant l'oxygène autres que la réduction électrochimique
- Etre actif pour la réaction de réduction de l'oxygène

Le premier point est abordé dans le chapitre 3 traitant de la mise en forme des cellules, en partie 2.1. Les deux suivants sont étudiés dans les prochains paragraphes au travers de tests sous mélange gazeux. Le dernier point est une propriété du matériau étudiée dans la littérature.

3.1. Stabilité chimique sous mélange gazeux

La première propriété étudiée est la stabilité chimique des matériaux sous mélange gazeux. Importante d'un point de vue industriel, elle permet de rendre compte de la stabilité longue durée des matériaux d'électrode.

3.1.1. Protocole

La stabilité des poudres de cathode a été étudiée sous le mélange le plus réducteur ($R=0,44$).

Un lit de poudre d'environ 200 mg a été déposé sur le tampon de laine de quartz introduit au centre du tube en quartz du four. Le four utilisé est le four tubulaire vertical. Un thermocouple couvert d'une gaine en alumine situé à proximité de l'échantillon permet de contrôler la température en surface de la poudre tout au long de l'expérience.

Les poudres de cathode ont ainsi été soumises à un palier isotherme à une température d'environ 600°C sous le mélange le plus réducteur choisi pour l'étude ($R=0,44$). L'expérience a été menée pendant 5 heures sous mélange de gaz à un débit de 60 L.h⁻¹ précédé d'une montée en température sous azote. Les poudres ont ensuite été analysées après test par diffraction des rayons X et comparées à leur structure initiale.

3.1.2. Résultats et discussion

Les résultats des diffractogrammes réalisés avant et après l'étude de stabilité chimique sont présentés en figure 2-10.

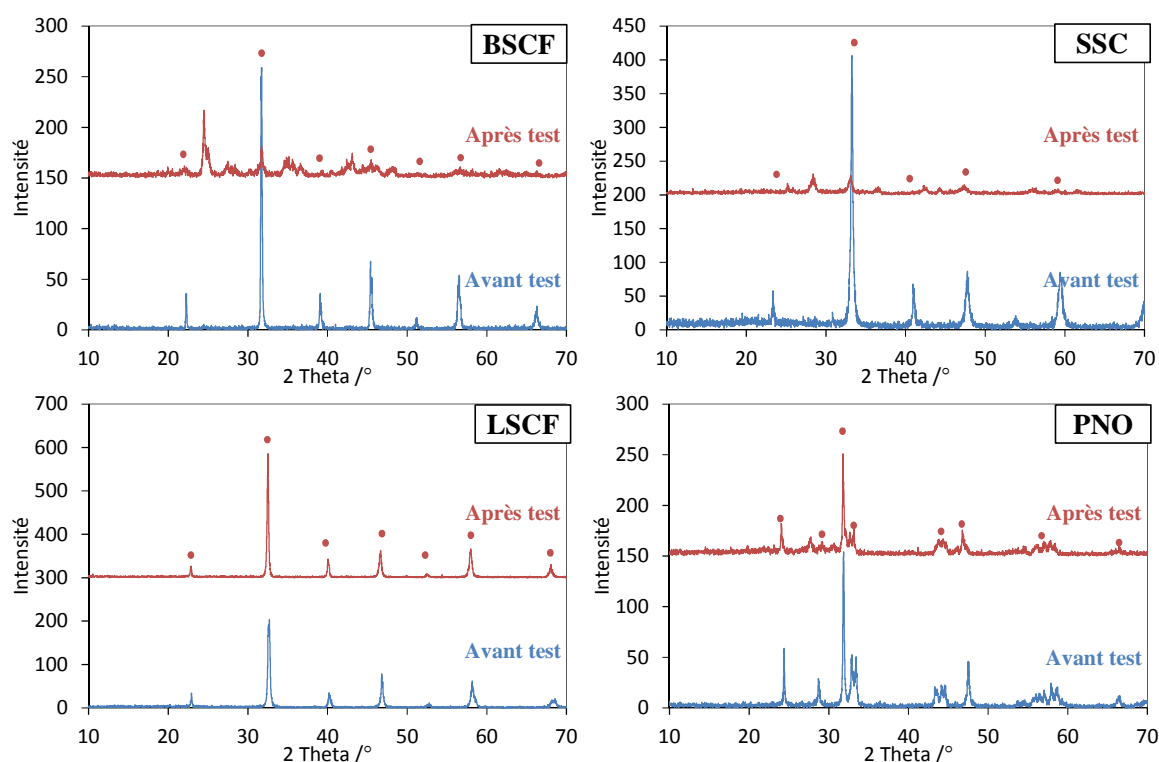


Figure 2-10. Diffractogrammes des quatre poudres de cathode étudiées. Les phases initiales sont symbolisées sur les diffractogrammes après test par des ronds

Des modifications de la structure initiale sont visibles pour BSCF (fiche ICDD 00-055-0563) et SSC (fiche ICDD 00-053-0112), de nouvelles phases se sont formées par réaction avec les composants du mélange de gaz.

En réagissant notamment avec le dioxyde de carbone présent dans la composition, le BSCF forme des carbonates de strontium : $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CO}_3$ (fiche ICDD 00-047-0224) et SrCO_3 (fiche ICDD 00-005-0418). En fin de test, les raies de la phase initiale, symbolisées par des ronds sur les figures, sont toujours présentes mais leur intensité a diminué, seul un faible pourcentage est donc encore présent. Une étude menée par Yan *et al.* [78] en 2006 sur l'influence de la présence de dioxyde de carbone a conclu que le dioxyde de carbone peut s'adsorber sur les sites actifs du BSCF et entrer en conflit avec l'adsorption de l'oxygène lors du fonctionnement en pile. Ils ont également noté la présence de carbonates.

A l'instar de BSCF, SSC forme des carbonates de strontium par réaction avec le dioxyde de carbone. La structure initiale est toujours présente à la fin des cinq heures mais en faible quantité.

Rembelski *et al.* [69], dans leurs études sur la stabilité de ces deux matériaux sous un mélange de gaz méthane/oxygène ont observé ce même comportement, de même que Viricelle *et al.* [64] sous un mélange propane/oxygène.

Ces deux matériaux ne sont, par conséquent, pas adaptés au fonctionnement en conditions monochambre à cause de leur faible stabilité chimique.

Concernant le matériau LSCF (fiche ICDD 00-049-0284), aucun changement de structure n'est visible ; les raies de diffraction sont identiques avant et après test. Une légère amélioration de la cristallisation du matériau peut cependant être observée car les raies sont mieux définies. L'étude de Rembelski *et al.* a abouti au même résultat concernant la stabilité chimique de LSCF sous un mélange méthane/oxygène.

En ce qui concerne le dernier matériau de cathode, le nickelate de praséodyme PNO (fiche ICDD 01-086-0870), une légère dégradation après test apparaît sur les analyses DRX. La phase initiale subit une modification de structure cristalline d'orthorhombique à quadratique ; cette transition est supposée avoir lieu pour des températures inférieures à 400°C [102][104]. En outre, de nouveaux composés se sont formés : une nouvelle phase de Ruddlesden Popper $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (00-050-0468) et des oxydes de praséodyme. Leur formation par décomposition du PNO sous oxygène pour des températures de l'ordre de 850°C a déjà été évoquée dans plusieurs études [102, 104, 106]. Dans le cas présent, le mélange contient moins d'oxygène et la température est plus basse mais la présence de ces phases dans nos conditions peut refléter une métastabilité du matériau lors d'un palier isotherme de plusieurs heures, ou encore une instabilité de ce matériau due à la présence d'autres composés dans le mélange tels que l'hydrogène. Cependant, bien que le matériau ait subi une détérioration durant le test, la phase initiale est toujours présente en grande quantité. La dégradation peut ainsi être considérée comme mineure. De plus, la phase $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ présenterait une conductivité électronique plus élevée que la phase initiale PNO [105] ce qui ne serait pas forcément néfaste pour le fonctionnement en cellule complète.

Compte tenu de leur faible stabilité sous mélange gazeux, les cathodes BSCF et SSC ne présentent pas l'une des propriétés indispensables pour le bon fonctionnement du procédé et n'ont pas été conservées pour la suite du projet. A l'inverse, LSCF s'est montré très stable et PNO faiblement dégradé : ces matériaux ont été étudiés en regard du troisième point du cahier des charges, leur activité catalytique dans le mélange de gaz d'échappement.

3.2. Activité catalytique

Le second point évalué dans cette étude des matériaux de cathode dans le mélange gazeux est leur capacité à rester inerte aux réactions chimiques consommant l'oxygène. En effet, diverses réactions non désirées sont susceptibles de se produire :

- Les réactions d'oxydation totale des deux hydrocarbures (1), (2)
- Les réactions d'oxydation partielle des deux hydrocarbures (3), (4)
- La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (5)
- La réaction d'oxydation de l'hydrogène en eau (6)

Pour les études qui sont décrites par la suite, la détermination exacte des réactions se produisant n'a pas été possible compte-tenu du nombre important de réactions pouvant avoir lieu simultanément ; les produits de certaines réactions étant également des réactifs pour d'autres réactions.

3.2.1. Protocole

Les études d'activité catalytique ont été effectuées dans le même four tubulaire vertical que précédemment. De la même façon que lors des tests de stabilité chimique, 200 mg de poudre de cathode ont été déposés sur la laine de quartz au centre du tube en quartz.

Une montée en température rapide jusqu'à 300°C sous azote suivie d'une rampe plus lente (2°C.min⁻¹) sous mélange jusqu'à environ 620°C sont programmées.

Les expériences sont menées en lit traversé, le gaz passant à l'intérieur du lit de poudre. Des analyses chromatographiques réalisées toutes les 5 minutes ainsi qu'une quantification constante de l'eau par le capteur d'humidité en sortie de four permettent de rendre compte de l'évolution du mélange après passage à travers la poudre de cathode. Dans cette étude, les deux rapports $R=HC/O_2$, 0,21 et 0,44, ont été utilisés.

Afin de comparer les différents matériaux et rapports HC/O_2 , deux facteurs ont été calculés : les taux de conversion d'oxygène et d'hydrocarbures, normalisés par mètre carré de poudre (Equation 2-3).

$$\text{Equation 2-3 - } X_{gaz} = \frac{(C_{entrant} - C_{sortant}) \times 100}{C_{entrant} \times S_{BET} \times m}$$

Avec X_{gaz} , le taux de conversion du gaz choisi (O_2 ou HC), $C_{entrant}$ et $C_{sortant}$, les concentrations volumiques d'entrée et sortie du gaz, S_{BET} , la surface spécifique du matériau et m , la masse de poudre utilisée.

3.2.2. Etude de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

3.2.2.1. Sous le rapport $R=0,21$

Les variations de concentration des différents gaz en fonction de la température pour le rapport $R=0,21$ et le matériau LSCF sont présentées en figure 2-11.

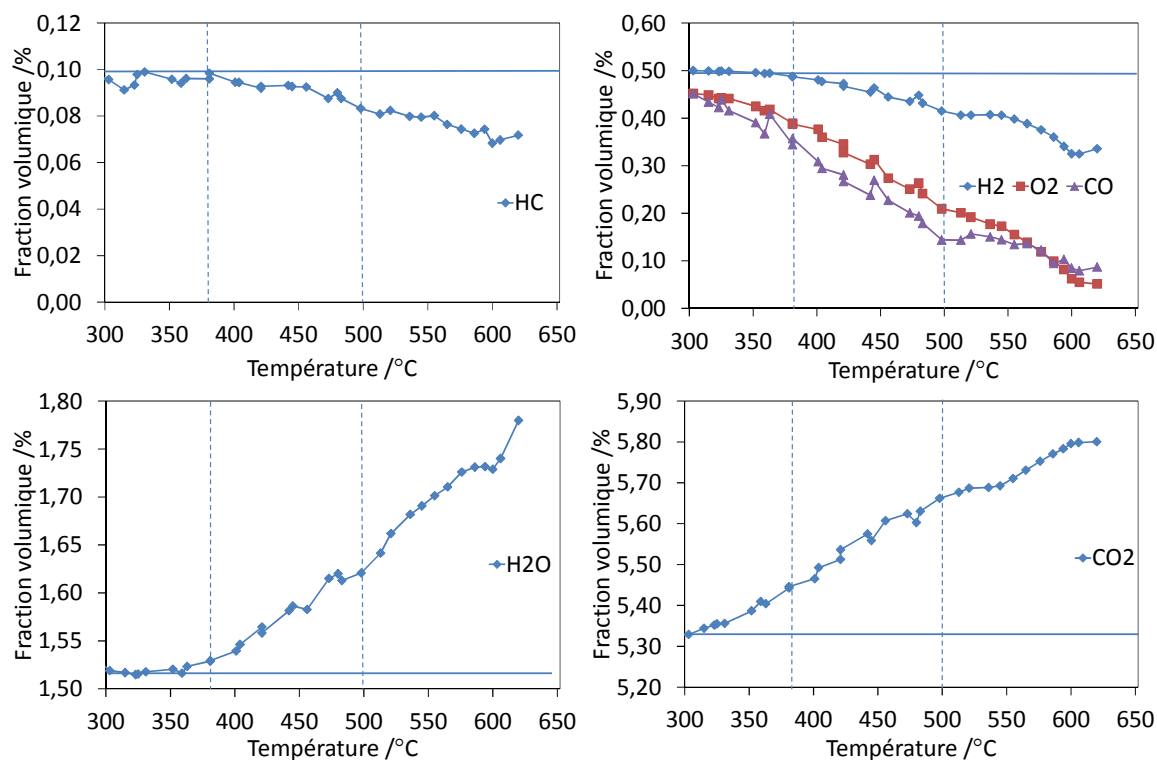


Figure 2-11. Evolution des fractions volumiques de gaz dans la composition $R=0,21$ pour le matériau LSCF

Sur ces graphiques, les lignes horizontales symbolisent les concentrations initiales des gaz. Pour des questions de lisibilité, dans ce cas, la concentration d'oxygène initiale n'est pas indiquée.

Trois zones peuvent être identifiées en analysant l'évolution des gaz en fonction de la température. Ces domaines de température sont indiqués par les lignes verticales en pointillés sur la figure 2-11.

A partir de 300°C et jusqu'à 380°C, la concentration des hydrocarbures est stable, ainsi que les concentrations de H_2O et de H_2 . Sur cette zone de température, une diminution des quantités d'oxygène et de monoxyde de carbone associée à une augmentation de la fraction volumique de dioxyde de carbone indiquent que l'oxydation (5) du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone se produit majoritairement. Cette réaction est thermiquement activée car la

concentration de monoxyde de carbone diminue continuellement sur toute la gamme de température.

Entre 380 et 500°C, les quantités d'hydrocarbures et d'hydrogène commencent à leur tour à diminuer, l'eau augmente tandis que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone continuent à évoluer en suivant la même tendance que dans la zone de température précédente. Les hydrocarbures subissent donc les oxydations (1), (2) et/ou (3), (4) formant les couples de produits H_2O/CO_2 et/ou H_2/CO . Ces réactions sont en compétition avec les oxydations du CO (5) et du H_2 (6) se produisant au sein du mélange.

A partir de 500°C, la fraction d'hydrocarbures continue à décroître et un épaulement est observable sur les courbes des concentrations d'hydrogène et de monoxyde de carbone indiquant une prépondérance des réactions d'oxydation partielle (3) et (4) formant le couple H_2/CO . Cependant, étant donné que les concentrations d'hydrogène et de monoxyde de carbone sont toujours inférieures à leurs valeurs initiales, ces gaz sont toujours consommés par les réactions d'oxydation (5) et (6).

Sur toute la gamme de température, l'oxygène est consommé par six réactions ((1) à (6)), son évolution varie en fonction des oxydations se produisant dans les différents domaines de température.

3.2.2.2. Sous le rapport $R=0,44$

Les analyses de gaz pour le second rapport $R=0,44$, sont assez proches de celle pour le rapport $R=0,21$ et sont présentées en figure 2-12.

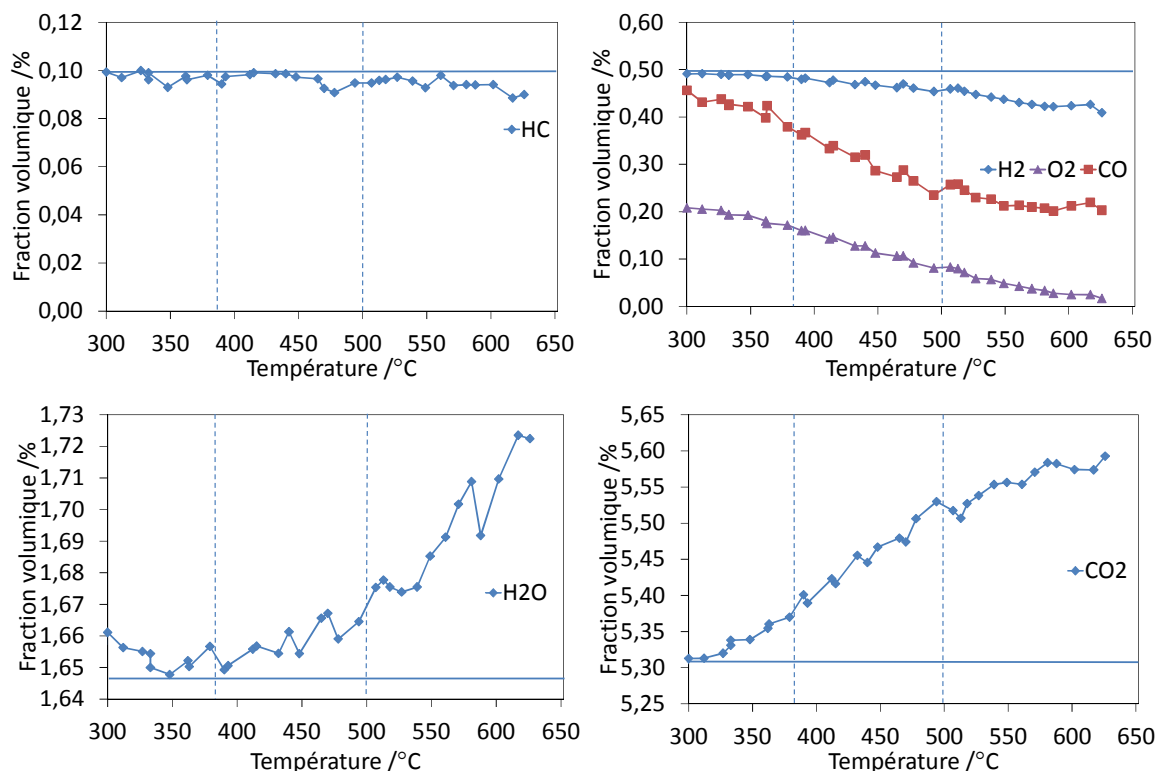


Figure 2-12. Evolution des fractions volumiques de gaz dans la composition $R=0,44$ pour le matériau LSCF

Dans ce cas, les températures limitant les différentes zones représentées en pointillés sur la figure 2-12 sont identiques. Les réactions se produisant sont également les mêmes.

Cependant, l'hydrogène, le monoxyde de carbone et les hydrocarbures sont moins consommés, et les quantités de dioxyde de carbone et d'eau inférieures à celles obtenues avec le rapport $R=0,21$. Les réactions d'oxydation (1), (2), (3), (4), (5) et (6) sont donc logiquement moins favorisées dans ce mélange $R=0,44$ contenant moins d'oxygène.

3.2.2.3. Comparaison des deux rapports R

Les deux rapports ont été comparés pour ce matériau en considérant la conversion de l'oxygène ainsi que la conversion des hydrocarbures sur toute la gamme de température (Equation 2-3).

La conversion d'oxygène par mètre carré de poudre permet de rendre compte de la capacité d'un matériau à être actif pour la catalyse des réactions consommant de l'oxygène néfastes au fonctionnement d'une cathode. Dans le cas présent, sur la figure 2-13, les valeurs de conversion d'oxygène pour les deux rapports R suivent la même tendance et semblent assez proches, environ 10% de conversion les séparent.

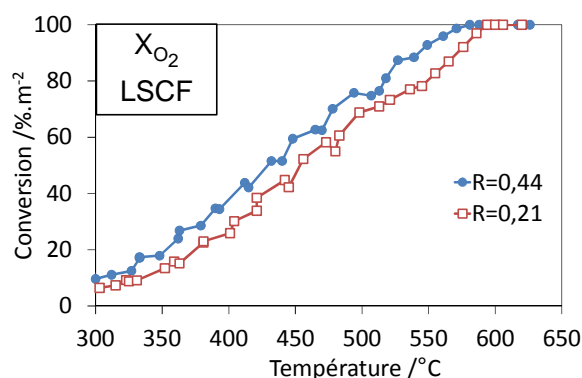


Figure 2-13. Taux de conversion de l'oxygène par LSCF sous les rapports étudiés

La conversion des hydrocarbures est reportée sur la figure 2-14 pour les deux rapports R . Ce taux permet de rendre compte de la capacité du matériau de cathode à catalyser les réactions d'oxydation des HC. Le matériau LSCF convertit moins d'hydrocarbures sous un mélange $R=0,44$ que lorsqu'il est soumis à un mélange $R=0,21$. Le rapport $R=0,44$ semble mieux adapté pour le fonctionnement en pile complète si la capacité du matériau de cathode à rester inerte aux oxydations des hydrocarbures est considérée.

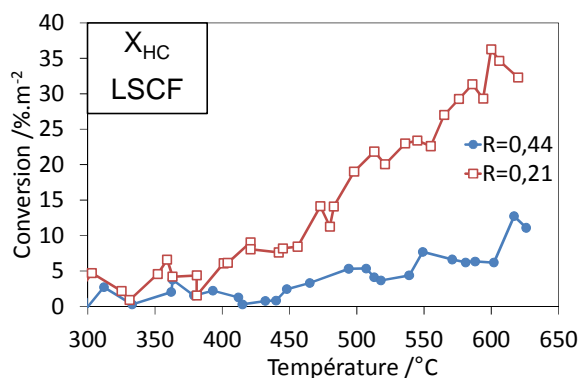


Figure 2-14. Taux de conversion des hydrocarbures par LSCF sous les rapports étudiés

En conclusion, l'activité catalytique de LSCF pour les réactions consommant de l'oxygène est relativement similaire sous les deux mélanges de gaz étudiés.

Si l'activité catalytique pour les réactions d'oxydation des hydrocarbures est considérée, il y a plus de différence d'activité entre les deux mélanges. Le rapport $R=0,44$, pour lequel LSCF présente l'activité la plus faible, serait le plus approprié.

3.2.3. Etude de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

3.2.3.1. Sous le rapport $R=0,21$

Les résultats de l'évolution des concentrations volumiques de chaque gaz en fonction de la température pour le rapport $R=0,21$ sont présentés dans la figure 2-15.

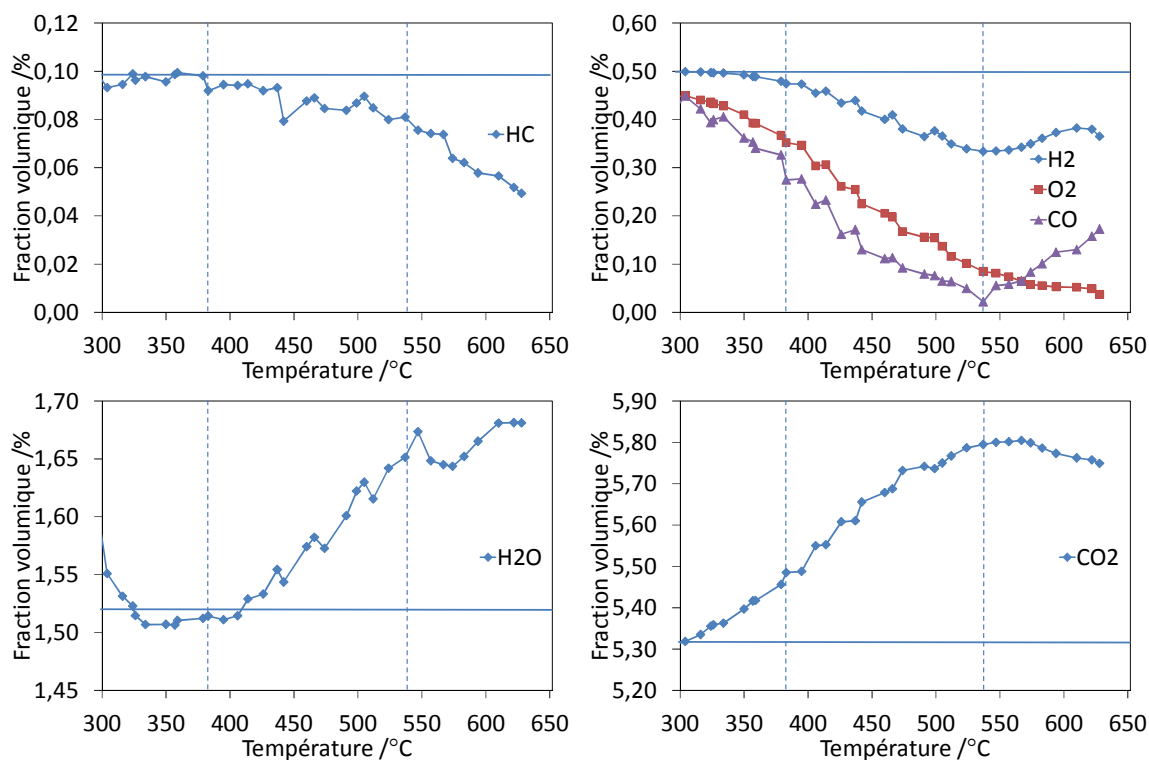


Figure 2-15. Evolution des fractions volumiques de gaz dans la composition $R=0,21$ pour le matériau PNO

De la même façon que pour le matériau LSCF, les évolutions des différents gaz peuvent être divisées en différents domaines de température. La variation de l'oxygène est également fonction des réactions d'oxydation ayant lieu au cours de la montée en température.

De 300 à 380°C, un premier domaine de température, similaire à celui du matériau précédent, peut être défini. Les concentrations volumiques d'hydrocarbures et d'hydrogène restent stables indiquant que ces espèces ne sont pas consommées. La quantité de monoxyde de carbone, quant à elle, diminue. Une nouvelle fois, seule l'oxydation du monoxyde de carbone (5) se produit dans cette zone de basse température.

A partir de 380°C, les fractions volumiques d'hydrocarbures et d'hydrogène commencent à diminuer lentement, et ce, jusqu'à 540°C. La concentration de monoxyde de carbone continue à diminuer en gardant la même pente que sur le domaine de température précédent. En plus de

l'oxydation du monoxyde de carbone se produisent les oxydations des hydrocarbures (1), (2), (3), (4) et de l'hydrogène (6).

A partir de 540°C, la fraction d'hydrocarbures continue à diminuer tandis qu'un changement de pente est noté sur les courbes d'évolution des concentrations d'hydrogène et de monoxyde de carbone, indiquant une production de ces gaz. Cependant, leurs valeurs restent en deçà des valeurs initiales, signifiant qu'une consommation simultanée se produit. Les oxydations du monoxyde de carbone (5) et de l'hydrogène (6) ont toujours lieu mais les oxydations partielles des hydrocarbures (3), (4) sont prépondérantes dans cette zone de température.

3.2.3.2. Sous le rapport $R=0,44$

La même étude a été menée sur ce même matériau pour le rapport $R=0,44$, les résultats de l'évolution des gaz sont présentés en figure 2-16.

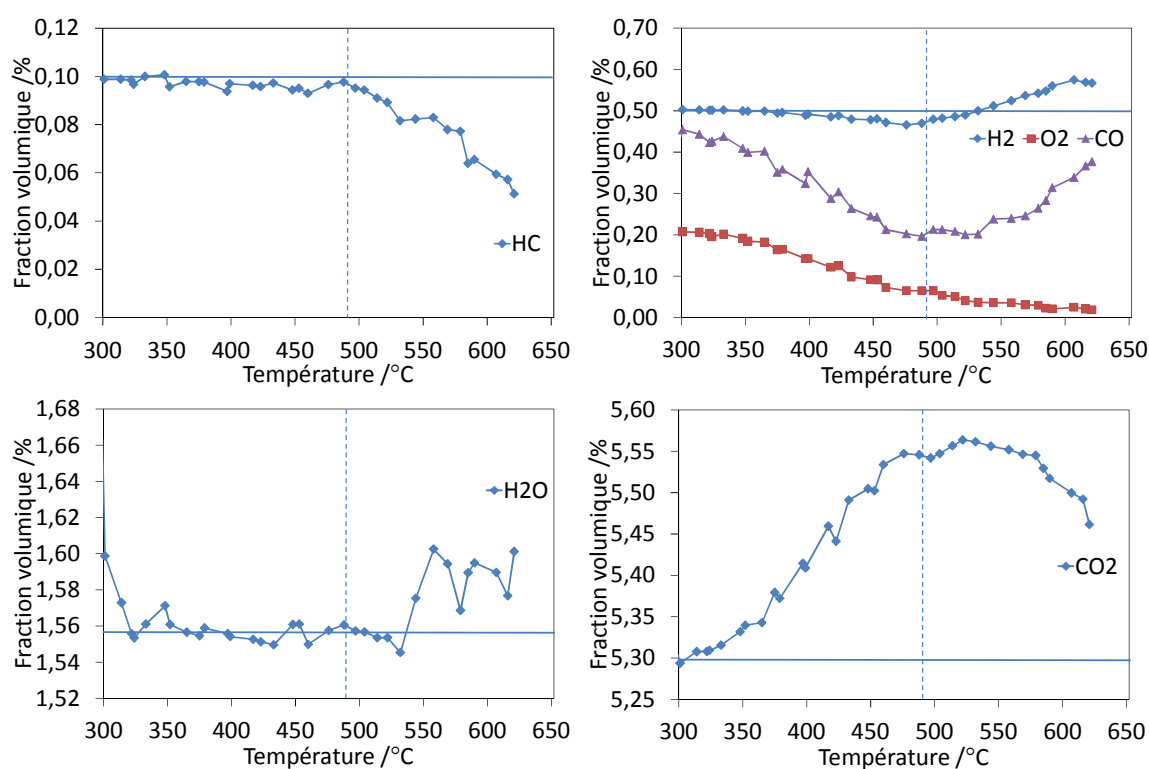


Figure 2-16. Evolution des fractions volumiques de gaz dans la composition $R=0,44$ pour le matériau PNO

Contrairement à ce qui a été observé lors des tests précédents, seules deux zones peuvent être délimitées sur ces courbes. La quantité d'oxygène diminue avec la température en fonction des réactions consommatrices d' O_2 .

Pour des températures inférieures à 490°C, la fraction d'hydrocarbures est stable indiquant qu'aucune réaction d'oxydation totale (1), (2) ou partielle (3), (4) ne se produit. La concentration

de monoxyde de carbone diminue sur toute la zone de température tandis que la fraction volumique d'hydrogène commence à diminuer à partir de 400°C. Les réactions d'oxydation de CO (5) et H₂ (6) sont, par conséquent, les seules réactions intervenant au sein du mélange gazeux pour ce domaine de température.

A partir de 490°C et ce jusqu'à la fin de la gamme de température étudiée, la fraction volumique d'hydrocarbures décroît subitement tandis qu'une augmentation simultanée des concentrations d'hydrogène et de monoxyde de carbone est visible. Ainsi, les réactions d'oxydation partielle des hydrocarbures (3) et (4) sont favorisées et deviennent majoritaires par rapport aux réactions d'oxydation de CO (5) et de H₂ (6), toujours présentes mais dont l'influence diminue avec l'augmentation de la température.

3.2.3.3. Comparaison des deux rapports R

Comme pour le matériau LSCF, l'aptitude du matériau à catalyser les réactions d'oxydation néfastes au fonctionnement en pile complète a été évaluée en étudiant la conversion d'oxygène pour les deux rapports R (Equation 2-3).

Sur la figure 2-17, il est notable que les valeurs de conversion d'oxygène sont proches et suivent la même évolution pour les deux rapports à des températures inférieures à 500°C.

A partir de cette température, le matériau convertit plus d'oxygène dans le mélange $R=0,21$. Les deux rapports R présentent très peu de différence si la capacité à consommer l'oxygène est considérée, aucune différence n'est visible pour des températures inférieures à 500°C et seulement 10%.m⁻² les séparent ensuite.

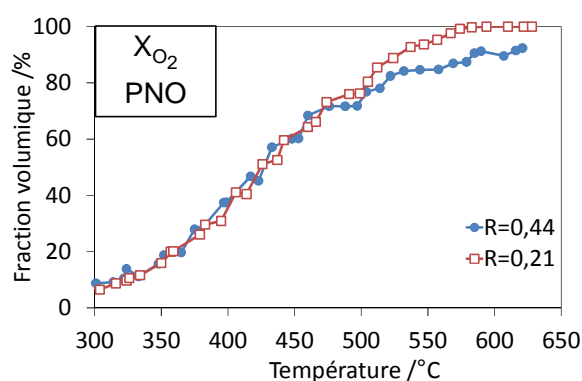


Figure 2-17. Taux de conversion de l'oxygène par PNO sous les deux rapports étudiés

Ces deux rapports sont comparés en prenant en compte la conversion des hydrocarbures en figure 2-18. La conversion des HC sous le mélange $R=0,21$ est de 5 à 15 %.m⁻² supérieure à celle du rapport $R=0,44$ à partir de 380°C et sur le reste de la gamme de température étudiée. Les différences entre les deux mélanges de gaz sont cependant peu flagrantes.

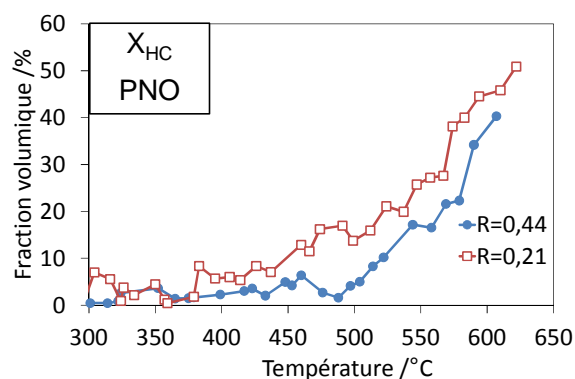


Figure 2-18. Taux de conversion des hydrocarbures par PNO sous les rapports étudiés

En conclusion, pour ce matériau, le rapport $R=0,44$ serait, comme pour LSCF, le plus adapté au fonctionnement en configuration monochambre, mais la différence est moins franche dans ce cas.

3.2.4. Comparaison des activités catalytiques des matériaux de cathode

Les matériaux de cathode catalysent tous deux les mêmes réactions : les oxydations totale et partielle des hydrocarbures (1), (2), (3), (4), les oxydations du monoxyde de carbone (5) et de l'hydrogène (6). Afin de déterminer le matériau de cathode le plus adéquat au fonctionnement en configuration monochambre, une première solution proposée est de comparer les capacités de ces matériaux à consommer peu d'oxygène *via* des réactions parasites.

L'évolution des taux de conversion de l'oxygène des deux matériaux de cathode en fonction de la température est présentée en figure 2-19.

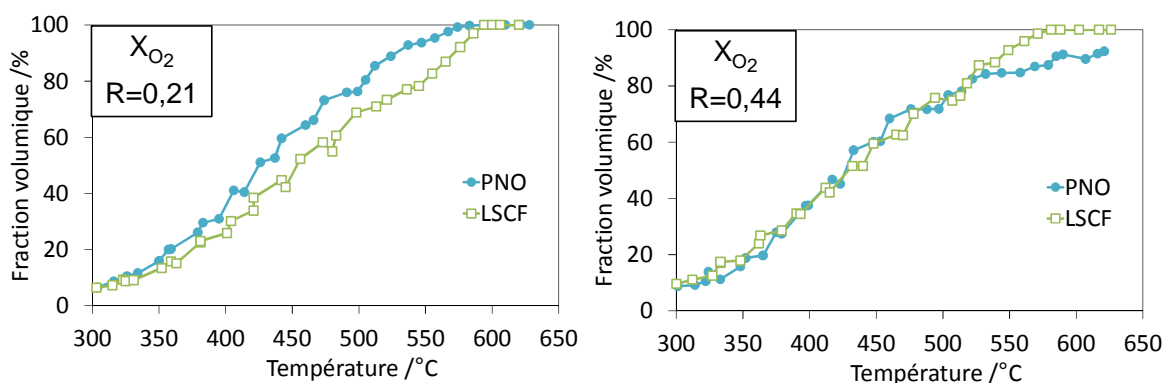


Figure 2-19. Taux de conversion de l'oxygène par LSCF et PNO sous les rapports étudiés

Pour le rapport $R=0,21$, le matériau PNO présente une conversion de 10% supérieure à celle de LSCF entre 350°C et 580°C. A plus basse et plus haute température, les conversions de l'oxygène des deux matériaux sont équivalentes et atteignent 100% de conversion à 600°C. Les deux courbes sont également relativement proches pour le rapport $R=0,44$ et ce, jusqu'à 550°C. Ensuite, le matériau PNO présente une conversion inférieure de 10%.m⁻² à celle de LSCF.

Une comparaison de leur taux de conversion des hydrocarbures a également été réalisée (figure 2-20).

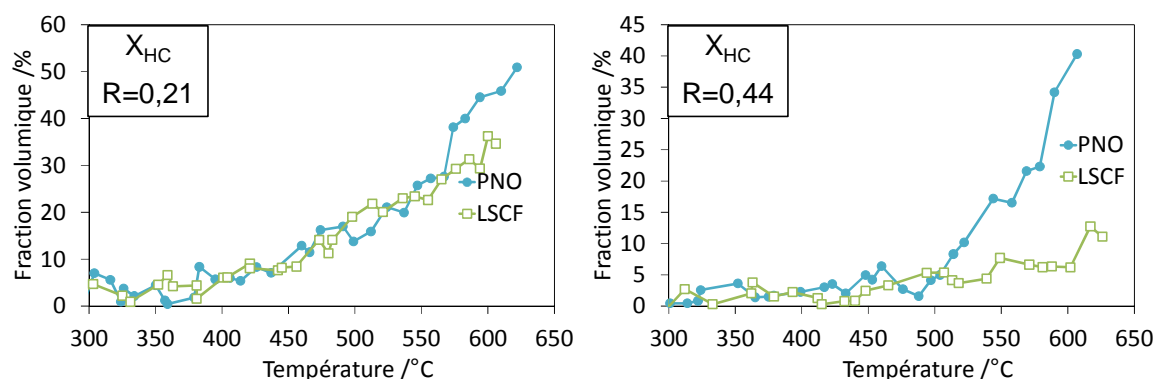


Figure 2-20. Taux de conversion des hydrocarbures par LSCF et PNO sous les rapports étudiés

Pour le rapport $R=0,21$, les activités des deux matériaux envers les hydrocarbures sont identiques sur une grande plage de température ; les conversions surfaciques ne se différencient qu'à partir de 570°C. LSCF présente une augmentation moins importante que PNO à partir de cette température, n'atteignant qu'un taux de conversion de 35%.m⁻² contre 45%.m⁻² pour PNO à 600°C. La différence est faible pour ce rapport et les matériaux peuvent être considérés équivalents dans ce mélange gazeux.

Cependant, pour le second rapport étudié, $R=0,44$, la différence entre les deux matériaux est remarquable à partir de 500°C. PNO exhibe une plus forte activité pour l'oxydation des hydrocarbures que LSCF, atteignant 40%.m⁻² à 600°C contre seulement 5%.m⁻² pour LSCF à cette même température.

3.2.5. Discussion

Il est souvent observé que les matériaux de cathode catalysent principalement la réaction d'oxydation totale des hydrocarbures, que ce soit LSCF [69, 72], BSCF [56, 69, 72, 74], SSC [49, 60, 69, 72] ou LSM [77]. En général, seul le dioxyde de carbone, produit de l'oxydation totale des HC, est observé en sortie d'expérience, dans des mélanges méthane/oxygène ou

propane/oxygène. Dans le cas présent, les produits de l'oxydation partielle des HC ont également été observés en plus du CO_2 et de l'eau, en particulier pour le matériau PNO.

Une comparaison précise avec la littérature est assez compliquée étant donné les disparités existant entre notre étude et les travaux d'autres auteurs. En effet, la concentration volumique en hydrocarbures est très faible dans le cas présent, et deux HC ont été utilisés : le propane et le propène. La composition est également relativement complexe par rapport aux études d'activité catalytique dans l'état de l'art n'utilisant que deux gaz réactifs (un hydrocarbure et l'oxygène). Un dernier paramètre diffère entre toutes les études : la distribution de gaz. Certaines études ont été menées en lit traversé, d'autres en lit léché. Dans notre cas, les expériences ont été menées sur poudre en lit traversé.

Bien que les paramètres diffèrent entre les travaux d'activité catalytique, une comparaison rapide des tendances peut être réalisée pour LSCF, aucune étude en monochambre de PNO n'ayant été menée à notre connaissance. Dans le cas présent, la conversion des hydrocarbures suit une tendance équivalente à celle observée dans les travaux de Shao *et al.* [72], dans un mélange $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$, et même à celle observée sous CH_4/O_2 par Rembelski *et al.* [69].

Il est tout à fait possible que les comportements en pile complète dans laquelle la cathode est une couche sérigraphiée de quelques dizaines de micromètres et qui est « léchée » par le gaz, soient différents de ceux observés ci-dessus. Cependant, cette étude permet de rendre compte d'un comportement global des matériaux dans les mélanges gazeux utilisés dans cette thèse. En considérant les résultats obtenus, les conditions optimales pour le fonctionnement en monochambre seraient de travailler à un rapport HC/ O_2 égal à 0,44, pour des températures inférieures à 600°C en utilisant LSCF comme matériau de cathode.

4. Etude de l'activité catalytique du matériau d'anode

A l'instar des matériaux de cathode, une anode de pile à combustible monochambre se doit de respecter un cahier des charges précis, exposé dans le chapitre 1, pour permettre un fonctionnement optimal du système complet. Le matériau constituant l'anode doit donc :

- Etre stable sous mélange plutôt oxydant
- Etre actif pour la catalyse de la réaction d'oxydation partielle des hydrocarbures
- Etre actif pour la réaction d'oxydation électrochimique de l'hydrogène

Seuls les deux premiers points seront abordés dans cette partie. Le troisième est un critère de choix initial des matériaux basé sur des références bibliographiques.

Une étude précédente réalisée par Geoffroy Gadacz [63] a démontré qu'il existait une température critique en dessous de laquelle le nickel contenu dans le cermet s'oxyde et perd son activité catalytique. Le cermet est donc instable sous un mélange légèrement oxydant lorsqu'on abaisse la température de fonctionnement : il est intéressant de déterminer cette température limite dans le mélange de notre étude.

Etant donné que la réaction d'oxydation partielle des hydrocarbures est une réaction exothermique, une augmentation de la température survient lors de la catalyse de cette réaction [109] et l'arrêt de l'activité catalytique du nickel se traduit par une chute brutale de température de plusieurs dizaines de degrés [4]. Cependant, dans le mélange de notre étude, les hydrocarbures sont présents en très faible quantité (~1000 ppm) et aucune élévation de la température n'a été observée lors des différentes expériences. Par conséquent, la température de désactivation du nickel a été déterminée par l'évolution des concentrations volumiques des gaz en fonction de la température.

4.1. Protocole

Seul le nickel a été étudié dans le cas présent, CGO ne présentant qu'une faible activité catalytique pour l'oxydation totale des hydrocarbures comme l'a montré Geoffroy Gadacz [63].

Pour cette étude d'activité catalytique, 75 mg de poudre d'oxyde de nickel, dispersés dans 25 mg d'alumine afin d'éviter tout phénomène d'agglomération du nickel, ont été déposés sur le tampon de laine de quartz. Le mélange de poudres a ensuite été réduit à 700°C pendant 1h30 dans 5% d'hydrogène dans l'azote. La poudre ainsi réduite a été étudiée sous mélange de gaz en températures décroissantes de 620 à 250°C avec une rampe de 2°C.min⁻¹. Des analyses chromatographiques ont été réalisées toutes les 5 minutes soit environ tous les 10°C. Le taux de conversion χ des hydrocarbures a été déterminé à l'aide de l'équation 2-4. Il permet de rendre compte de l'activité du matériau d'anode pour les réactions consommant des hydrocarbures dans les mélanges gazeux de l'étude.

$$\text{Equation 2-4. } \chi = \frac{(HC_{entrant} - HC_{sortant}) \times 100}{HC_{entrant}}$$

Avec χ , le taux de conversion des hydrocarbures, $HC_{entrant}$ et $HC_{sortant}$, les concentrations volumiques d'entrée et sortie des hydrocarbures.

Les deux rapports HC/O₂, R=0,21 et R=0,44, dont les compositions sont indiquées dans le tableau 2-4 ont été étudiés.

4.2. Etude sous $R=0,21$

Puisque les expériences ont été menées avec une température décroissante, nous avons choisi de reporter les températures les plus hautes sur la gauche de l'axe des abscisses et les plus faibles sur la droite afin de permettre une meilleure lisibilité.

Les résultats pour le rapport $R=0,21$ sont présentés en figure 2-21, les évolutions des fractions volumiques de gaz peuvent être divisées en différentes zones de température, représentées par des traits verticaux en pointillés. Les traits horizontaux représentent les concentrations initiales.

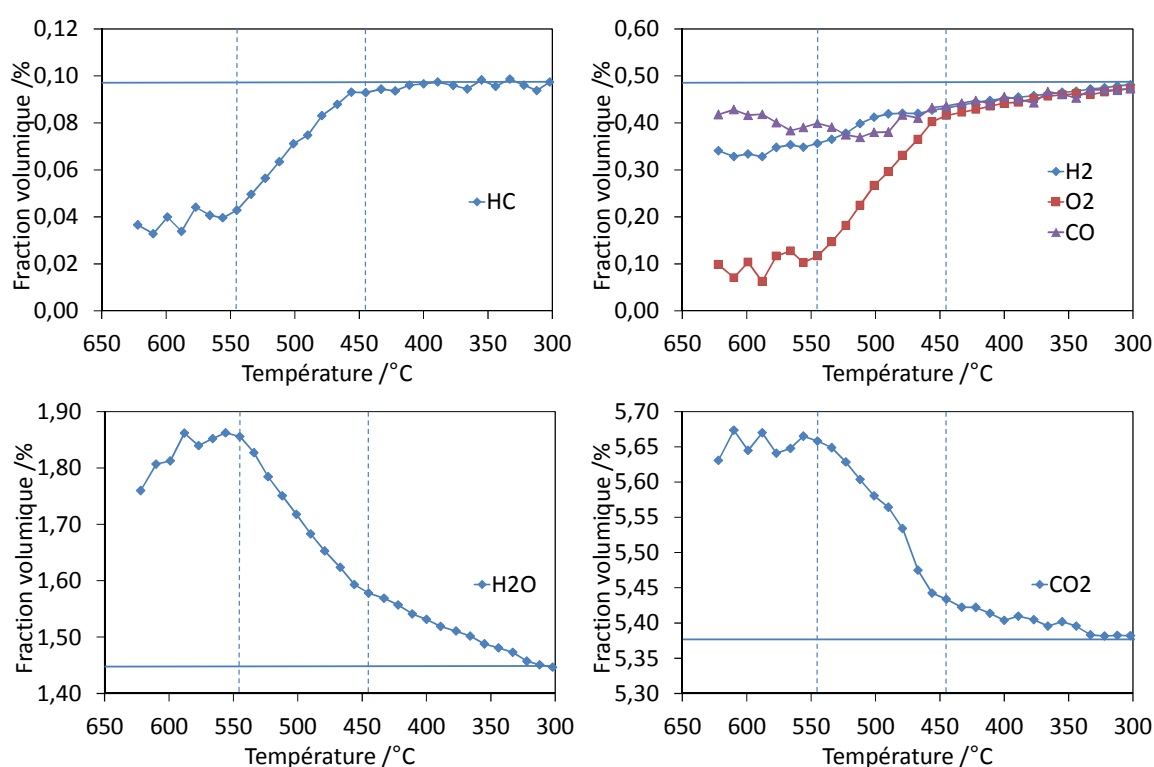


Figure 2-21. Evolution des fractions volumiques de gaz dans la composition $R=0,21$ pour le nickel

Entre 620 et 550°C, aucune tendance claire n'est visible. Les concentrations d'hydrogène et de monoxyde de carbone sont inférieures aux concentrations initiales et sont à peu près stables sur cette gamme de température malgré quelques faibles oscillations. L'oxygène est consommé et oscille autour d'une valeur moyenne de 0,08%. Les hydrocarbures suivent la même tendance.

Plusieurs réactions peuvent avoir lieu, notamment les réactions d'oxydation des hydrocarbures (1) (2) (3) (4), du monoxyde de carbone (5) et de l'hydrogène (6). Les oscillations et la relative stagnation des concentrations volumiques pourraient s'expliquer par l'apparition

d'une autre réaction en parallèle de ces dernières : la réaction du gaz à l'eau (9). Lors d'une étude précédente, Gadacz *et al.* [63] ont montré que dans un mélange contenant 6% d'oxygène et 4% de propane, la réaction du gaz à l'eau contrôle la composition gazeuse pour des températures supérieures à 565°C. Une étude comparant les constantes d'équilibre théorique et expérimentale avait été développée dans ces travaux montrant une concordance à haute température. Dans le cas présent, compte tenu des nombreuses réactions pouvant se produire simultanément, aucun calcul de ce type n'a pu être réalisé et cette hypothèse ne peut être prouvée mais semble cohérente avec nos résultats.

A partir de 550°C et jusqu'à 450°C, les fractions volumiques d'hydrogène et d'hydrocarbures, de moins en moins consommés par les réactions d'oxydation, augmentent vers leurs valeurs initiales. La concentration de monoxyde de carbone stagne et commence à tendre vers sa valeur initiale aux environs de 500°C. Une compétition entre les oxydations des hydrocarbures, totale (1) (2) et/ou partielle (3) (4), et les oxydations du monoxyde de carbone (5) et de l'hydrogène (6) a lieu dans cette plage de température.

Par la suite, pour des températures inférieures à 450°C, les concentrations volumiques de monoxyde de carbone et d'hydrogène poursuivent leur croissance vers leur état initial, tandis que les hydrocarbures stagnent à leur concentration d'origine, ne subissant plus de réaction d'oxydation. Par conséquent, seules les oxydations de CO (5) et H₂ (6) ont lieu en-dessous de 450°C.

De la même façon que pour les matériaux de cathode, la concentration volumique de l'oxygène suit la tendance imposée par les différentes réactions d'oxydation dans chaque domaine de température.

4.3. Etude sous $R=0,44$

La même étude a été menée pour le rapport $R=0,44$. Trois zones de température peuvent être décrites en suivant l'évolution des concentrations volumiques en fonction de la température (figure 2-22).

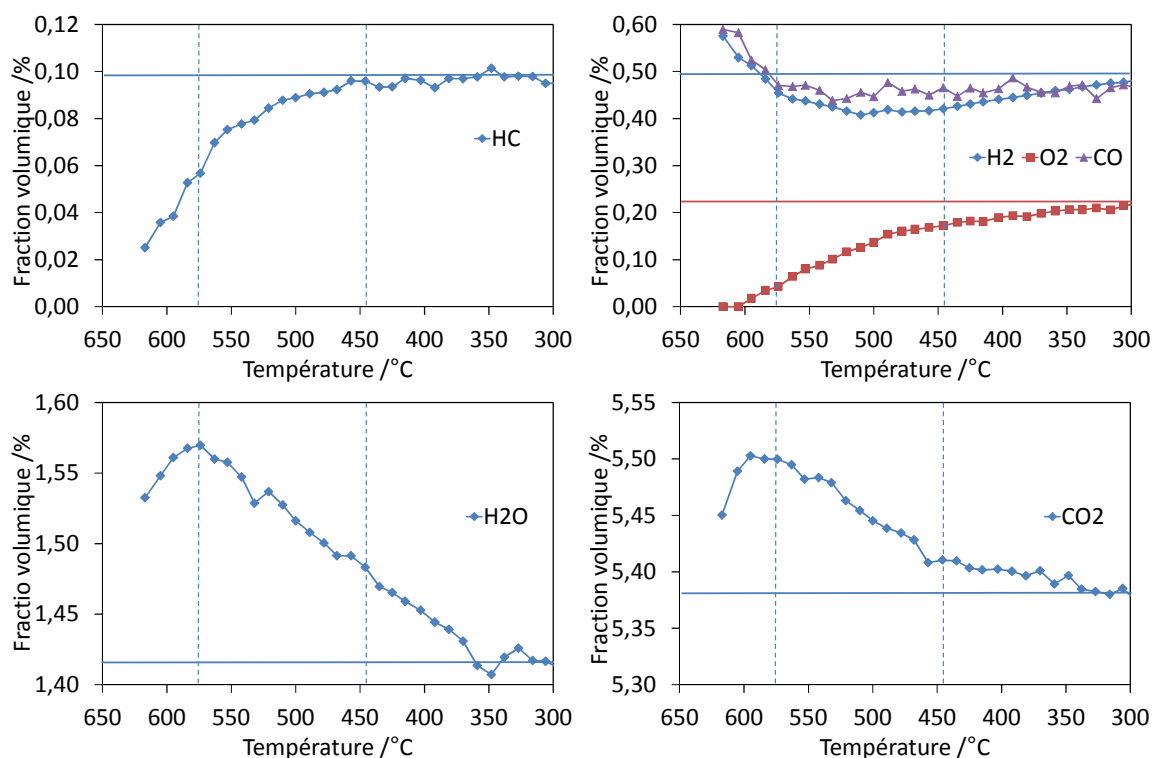


Figure 2-22. Evolution des fractions volumiques de gaz dans la composition $R=0,44$ pour le nickel

Pour des températures allant de 620 à 570°C, les fractions volumiques d'hydrogène et de monoxyde de carbone sont supérieures aux valeurs initiales, ces gaz sont donc produits. La concentration d'hydrocarbures est, quant à elle, inférieure à la concentration initiale, ils sont donc consommés. L'oxydation partielle des hydrocarbures (3) (4) prédomine dans cette gamme de température, en particulier pour les plus hautes températures. Thermo-activée, la catalyse de cette réaction par le nickel diminue lorsqu'on abaisse la température, laissant place aux réactions d'oxydation du monoxyde de carbone (5) et de l'hydrogène (6). Il est également possible que la combustion complète des hydrocarbures (1) (2) ait lieu mais avec une vitesse plus faible.

De 570°C jusqu'à 450°C, la concentration volumique d'hydrocarbures augmente jusqu'à sa valeur initiale indiquant que les réactions d'oxydation sont de moins en moins catalysées et n'interviennent plus en dessous de 450°C. Les fractions volumiques d'hydrogène et de monoxyde de carbone passent par un minimum vers 500°C puis augmentent. Les réactions d'oxydation du monoxyde de carbone (5) et de l'hydrogène (6) subsistent au détriment des réactions de combustion des hydrocarbures (1) (2) (3) (4).

Ensuite, pour des températures inférieures à 450°C, les hydrocarbures restent stables à leur concentration initiale, les fractions d'hydrogène et de monoxyde de carbone sont, quant à elles,

toujours inférieures aux valeurs d'origine. Seules les réactions d'oxydation du CO (5) et de H₂ (6) ont donc lieu.

La fraction volumique d'oxygène varie selon les réactions d'oxydation se produisant sur les différents domaines de température.

4.4. Comparaison des rapports R

Au vu des observations faites lors des tests précédents, le nickel, pour les deux rapports, catalyse les réactions d'oxydation des hydrocarbures (1) (2) (3) (4) à haute température. Son activité catalytique envers ces réactions diminue progressivement au profit de la catalyse des réactions d'oxydation du monoxyde de carbone (5) et de l'hydrogène (6) à plus basse température. Les réactions de reformage (10) (11) (12) et (13), parfois considérées dans la littérature [110, 111], ne semblent pas avoir lieu dans notre mélange.

Des différences sont cependant visibles entre les deux mélanges. Pour des températures supérieures à 570°C, le nickel soumis à un mélange $R=0,44$ catalyse majoritairement l'oxydation partielle des HC produisant visiblement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone tandis que dans un mélange $R=0,21$, la réaction d'oxydation totale semble prévaloir. Ensuite, jusqu'à une température d'environ 510°C, les quantités d'hydrogène et de monoxyde de carbone dans le mélange $R=0,44$, inférieures aux valeurs initiales, sont supérieures aux quantités présentes pour le mélange $R=0,21$.

Ces observations sont cohérentes avec le fait que $R=0,21$ est le rapport contenant la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxydation totale des HC et que $R=0,44$ contient une quantité d'oxygène intermédiaire entre les quantités nécessaires pour les oxydations totale ($R=0,21$) et partielle ($R=0,67$).

Le nickel perd par la suite son activité catalytique en abaissant la température, les hydrocarbures n'étant plus consommés.

Afin de déterminer la température de désactivation du nickel et de comparer son activité catalytique dans les deux cas étudiés, les taux de conversion des hydrocarbures ont été calculés et sont illustrés en figure 2-23.

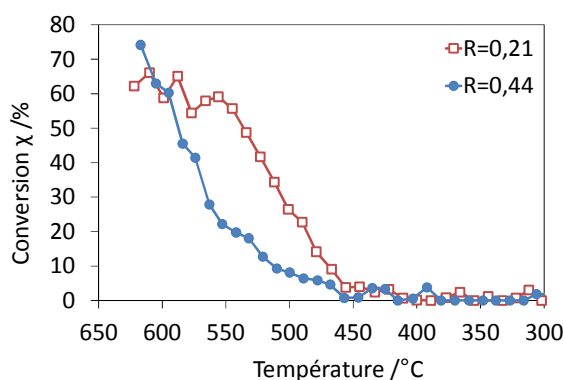


Figure 2-23. Taux de conversion des hydrocarbures par le nickel sous les rapports étudiés

L'analyse du taux de conversion confirme les observations faites sur les évolutions des fractions volumiques pour les deux mélanges de gaz. Les hydrocarbures sont oxydés avec un maximum de 75% de conversion atteint pour $R=0,44$ et 66% pour $R=0,21$ à 620°C. Le nickel est plus actif pour l'oxydation des hydrocarbures dans le mélange $R=0,44$ pour des températures supérieures à 610°C. En dessous de 610°C, le taux de conversion pour $R=0,21$ est plus élevé que pour $R=0,44$. Les taux de conversion respectifs diminuent progressivement jusqu'à 450°C puis toute activité catalytique envers ces oxydations est annulée. Le nickel n'est donc plus actif à cette température. Il faudra donc travailler à une température supérieure à 450°C.

Un choix entre les deux rapports est délicat dans la perspective du fonctionnement en pile complète. En effet, le nickel sous un mélange $R=0,21$ présente un plus fort taux de conversion des hydrocarbures à partir de 610°C et ce, jusqu'à 450°C. Cependant la réaction majoritaire dans ce mélange de gaz est l'oxydation totale des HC ne formant donc pas d'hydrogène ni de monoxyde de carbone nécessaires au fonctionnement de la pile. Au contraire, la réaction majoritaire dans le mélange $R=0,44$ est la réaction d'oxydation partielle des HC formant ainsi du H_2 et du CO.

Le mélange $R=0,44$ serait plus favorable au fonctionnement en pile complète car plus riche en hydrogène et monoxyde de carbone pour des températures supérieures à 510°C.

4.5. Désactivation du catalyseur

Divers phénomènes peuvent être responsables de cette perte d'activité catalytique : le catalyseur peut se réoxyder, réduisant ainsi considérablement son activité [63, 65, 66] ; du carbone peut également se déposer sur le nickel, bloquant les sites actifs [112, 113] ; ou la

catalyse de l'oxydation des hydrocarbures dépend de la température et l'activité du nickel est réduite à basse température [59–61].

4.5.1. Etude structurale par diffraction des rayons X

Afin de déterminer la présence d'oxyde de nickel sur le catalyseur, des analyses par diffraction des rayons X ont été menées sur l'échantillon après test pour les deux rapports R . Les diffractogrammes sont présentés en figure 2-24.

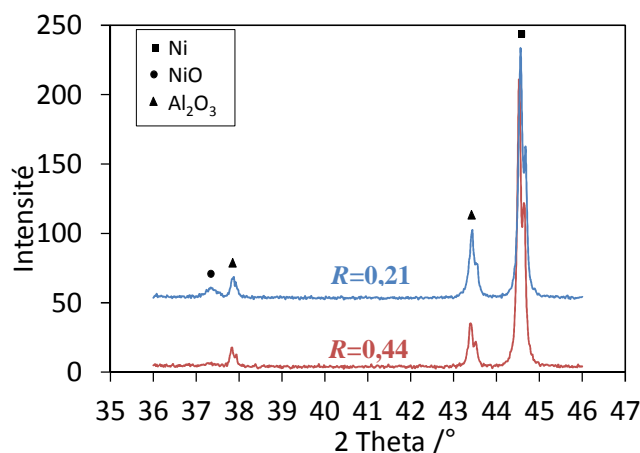
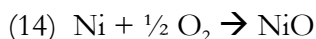


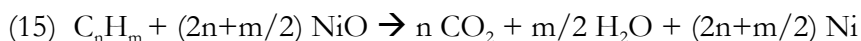
Figure 2-24. Diffractogrammes DRX des poudres après test catalytique.

Des traces de réoxydation sont visibles sur l'échantillon étudiés sous $R=0,21$, mais le nickel sous sa forme métallique est toujours présent en grande quantité en comparaison avec l'oxyde de nickel. Les raies relatives à l'oxyde de nickel ne sont pas visibles sur le diffractogramme de l'échantillon étudié sous $R=0,44$. Cependant il n'est pas possible d'affirmer que le nickel est resté parfaitement stable dans ce mélange, l'oxyde de nickel peut être présent à moins de 2 % et n'être pas visible par DRX.

Cependant, le nickel est connu pour ne pas être stable et tend à s'oxyder en oxyde de nickel selon la réaction (14) lorsque la proportion d'oxygène dans le mélange augmente.



La coexistence des phases des phases oxydées et réduites du catalyseur est fréquente dans les réacteurs catalytiques. Lorsque la proportion de particules oxydées du catalyseur augmente, elles peuvent participer à la conversion des hydrocarbures en dioxyde de carbone et eau selon la réaction (15) [59, 114, 115]



Le catalyseur étudié sous $R=0,21$ présente de l'oxyde de nickel en quantité supérieure à l'échantillon $R=0,44$, et il est probable que le NiO participe à la consommation des

hydrocarbures par la réaction (15). Effectivement, sur la figure 2-23, il est visible qu'entre 450°C et 550°C, le nickel présente un plus fort taux de conversion pour le rapport $R=0,21$ que pour $R=0,44$.

La réoxydation qui s'est produite sur les échantillons étudiés est partielle et une grande quantité de nickel subsiste dans les deux cas de l'étude. Ainsi, relativement faible, la présence d'oxyde de nickel ne serait pas la cause principale de la désactivation du catalyseur pour des températures inférieures à 450°C.

4.5.2. Etude par spectroscopie Raman

Un autre paramètre pouvant détériorer les capacités catalytiques du nickel est le dépôt de carbone sur les sites actifs. Souvent observé lors des études catalytiques, il constitue l'un des problèmes majeurs pour le bon fonctionnement des catalyseurs [112, 113]. Les réactions de craquage des hydrocarbures (7) et l'équilibre de Boudouard (8) ne sont en général pas favorables cinétiquement mais sont facilement catalysées en présence d'un métal de transition tel que le nickel. Afin d'identifier si de tels phénomènes se sont produits lors de notre étude, les échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman après test et comparés à un échantillon contenant du carbone appelé A (figure 2-25). Cet échantillon est un tampon de laine de quartz précédemment utilisé lors d'une étude de stabilité du mélange et montrant des traces de carbone visibles à l'œil nu. L'acquisition des spectres Raman a été faite sur un spectromètre Horiba Jobin Yvon XPLORE couplé à un microscope Olympus BX41 sur une fenêtre de 150 à 2000 cm^{-1} (longueur d'onde du laser : 532 nm de puissance 25 mW).

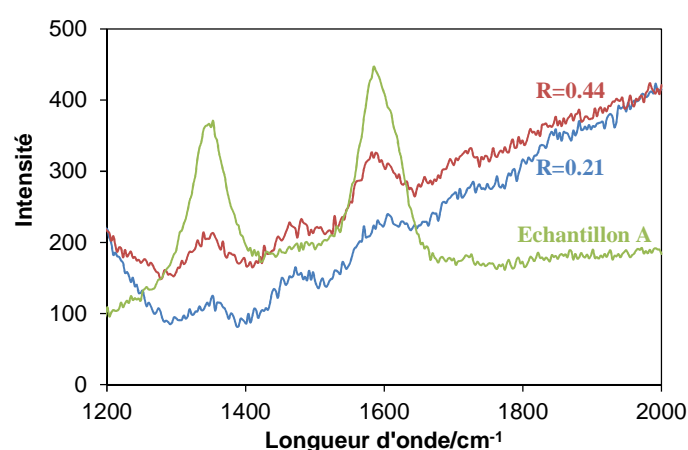


Figure 2-25. Analyses Raman des poudres après test comparées à un échantillon A

Les raies caractéristiques de l'espèce carbone se situent dans la gamme de longueur d'onde 1200-2000 cm^{-1} [116]. L'échantillon A présente deux raies bien définies pour des déplacements Raman de 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . Ces deux raies sont visibles pour les échantillons testés sous

les rapports $R=0,21$ et $R=0,44$. Des particules de carbone se sont donc formées durant les études sous mélange gazeux pour les deux rapports R et peuvent avoir influencé l'activité catalytique des matériaux en bloquant les sites actifs. Cependant, compte tenu des relativement faibles quantités de carbone sur les deux échantillons, ce phénomène n'a pas pu entraîner une désactivation totale du catalyseur.

4.6. Discussion

Les configurations présentes dans la littérature ne sont pas forcément comparables à celle de notre étude, en premier lieu à cause de la composition du mélange utilisé dans cette étude. Le mélange de gaz se rapprochant le plus du cas étudié est un mélange propane/oxygène. Quelques auteurs ont analysé le comportement d'anodes Ni-SDC [60, 61], Ni-YSZ [62] et Ni-CGO [63] sous différents rapports C_3H_8/O_2 . Shao *et al.* en 2004 [60] ainsi que Gadacz *et al.* [63] ont travaillé sur poudre, tandis que Shao *et al.* en 2005 [61] et Zhan *et al.* [62] ont réalisé leurs tests sur couche d'anode, et les comportements diffèrent selon la configuration utilisée (poudre ou couche).

Une tendance peut cependant être soulignée dans leurs études : à basse température, l'oxydation totale des hydrocarbures est majoritaire et la catalyse de l'oxydation partielle augmente avec la température. De plus, la température à laquelle la catalyse de l'oxydation partielle débute, entrant ainsi en compétition avec l'oxydation totale, diminue lorsque la proportion d'oxygène dans le mélange diminue.

Dans notre étude, les évolutions sont identiques, l'oxydation partielle des hydrocarbures n'est pas clairement visible pour le rapport contenant le plus d'oxygène ($R=0,21$) tandis que pour un mélange contenant moins d'oxygène ($R=0,44$), les produits de l'oxydation partielle sont visiblement formés à haute température. La température à laquelle l'oxydation partielle des hydrocarbures est catalysée par le nickel est donc abaissée également dans le cas présent, ce qui concorde avec les résultats observés lors d'études précédentes.

Dans cette étude, l'arrêt de la catalyse des réactions d'oxydation des hydrocarbures se situe aux environs de 450°C pour les deux rapports R . Geoffroy Gadacz [4], dans son étude sur poudre d'oxyde de nickel dans un mélange propane/oxygène au rapport $R=0,44$, a noté un arrêt brutal de la catalyse des oxydations des HC à 440°C , attribuant ce phénomène à une réoxydation partielle du nickel à basse température. Dans notre étude, l'oxydation ne semble pas être la cause de l'arrêt des réactions mais la température de désactivation du catalyseur est équivalente. La présence de carbone a été mise en évidence mais en trop faible quantité pour entraîner la désactivation du catalyseur. Ceci nous amènerait à penser que l'abaissement de la température interviendrait majoritairement dans la perte d'activité du catalyseur.

5. Conclusions de l'étude sur matériaux bruts et sur le mélange gazeux

Ce chapitre a exposé une étude préliminaire des matériaux bruts sous mélange gazeux. Une première étape a été de définir un mélange gazeux représentatif des conditions en sortie de catalyseur trois voies puis de s'assurer de sa stabilité à haute température. Ainsi, il a été observé qu'un mélange contenant peu d'oxygène ($R=HC/O_2=0,67$) n'est pas stable pour des températures supérieures à 580°C. Seuls restent donc les deux mélanges aux rapports $R=0,21$ et $R=0,44$ démontrant de bonnes stabilités pour des températures inférieures à 620°C.

La stabilité chimique des matériaux a ensuite été analysée sur une longue durée dans le mélange gazeux le plus susceptible de dégrader les cathodes, c'est-à-dire le plus réducteur : $R=0,44$. BSCF et SSC ont subi des dégradations importantes et ont été abandonnés pour la suite de l'étude. Seuls deux matériaux ont conservé leur structure à l'issue des tests sous $R=0,44$: LSCF et PNO, ce dernier présentant tout de même une faible dégradation mais qui pourrait ne pas être rédhibitoire au bon fonctionnement en cellule complète.

Les cathodes restantes ont donc été étudiées par rapport à leur activité catalytique dans les deux mélanges gazeux choisis. Une cathode adaptée ne doit pas consommer, par catalyse des réactions d'oxydation, l'oxygène nécessaire à la réaction de pile lors du fonctionnement. LSCF et PNO se sont montrés équivalents pour la consommation de l'oxygène mais LSCF a démontré une activité catalytique plus faible que PNO pour l'oxydation des hydrocarbures sous un rapport $R=0,44$. L'activité catalytique des matériaux augmente de façon continue avec la température, une température inférieure à 550°C sera donc optimale pour le fonctionnement de la cathode en cellule complète. L'activité catalytique des matériaux de cathode pour la conversion des hydrocarbures peut cependant être bénéfique pour l'application visée dans l'optique de diminuer la concentration d'hydrocarbures dans les gaz d'échappement.

Une étude sous mélange a également été menée pour le matériau constituant l'anode afin de déterminer la gamme de température et la composition du mélange pour lesquelles son activité catalytique vis-à-vis des hydrocarbures est optimale. Pour rappel, l'anode doit catalyser l'oxydation partielle des hydrocarbures pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone nécessaires au fonctionnement de la pile. Dans le cas présent, le nickel constituant l'anode s'est montré efficace pour des températures supérieures à 610°C sous un rapport $R=0,44$, l'hydrogène et le monoxyde de carbone étant majoritairement formés dans ces conditions. Pour des températures inférieures (de 610 à 450°C), le nickel soumis à un rapport $R=0,21$ s'est montré plus actif pour les réactions d'oxydation des HC que sous le rapport $R=0,44$. La réaction d'oxydation partielle est cependant favorisée uniquement sous le mélange $R=0,44$. Une

désactivation graduelle du catalyseur a été également mise en exergue jusqu'à annulation à 450°C, l'abaissement de température étant la principale cause de cette perte d'activité.

Pour obtenir les meilleures performances d'une cellule SOFC monochambre, l'anode doit présenter une forte activité catalytique pour l'oxydation des HC et la cathode, au contraire, doit se montrer la plus inerte possible pour la catalyse des réactions consommant de l'oxygène. Ces réactions étant toutes thermiquement activées, un compromis sur les conditions de température est nécessaire.

Ainsi, suite à cette étude, des températures comprises entre 450 et 620°C permettraient le fonctionnement d'une pile Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO sous les deux mélanges gazeux sélectionnés ($R=0,21$ et $R=0,44$).

Cependant, il est important de garder en mémoire que ces tests ont été réalisés en lit traversé sur poudre et sur un matériau d'électrode à la fois, le comportement en lit léché, revêtement et deux électrodes pourrait être différent de celui présenté ici.

Chapitre 3 – Mise en forme de cellules complètes

Ce chapitre expose les différentes étapes nécessaires pour la mise en forme des cellules à partir des matériaux étudiés et retenus dans le chapitre 2.

La première étape est réalisée par coulage en bande de l'anode et par sérigraphie de l'électrolyte, elle a été effectuée au CEA Grenoble. Les méthodes et protocoles de mise en forme sont exposés dans les parties 1.1 à 1.3 de ce chapitre. Le matériau d'électrolyte étant relativement difficile à densifier, diverses modifications sur la formulation de l'encre et sur le traitement thermique de cofrittage ont été réalisées et sont détaillées dans la partie 1.4.

Le choix du protocole de réduction pour la cellule est détaillé en partie 1.5. Ensuite, le protocole de dépôt de la cathode est exposé dans la partie 2. Enfin, la microstructure de la cellule ainsi mise en forme est détaillée en partie 3.

Le passage au stack étant envisagé dans ce projet, des cellules de dimensions plus importantes ont été élaborées, les protocoles et leurs modifications engendrées par le passage à l'échelle supérieure sont exposés dans la dernière partie de ce chapitre.

1. La demi-cellule anode-électrolyte

La géométrie anode support a été retenue dans cette étude ; la réduction de l'épaisseur de l'électrolyte permet une diminution du trajet de conduction ionique et donc une réduction des pertes ohmiques entraînant ainsi de meilleures performances.

La première étape de mise en forme, réalisée en grande partie au sein des laboratoires du CEA Grenoble, consiste en l'élaboration de la demi-cellule constituée de l'anode et de l'électrolyte. L'anode a été mise en forme par coulage en bande puis la couche d'électrolyte a été déposée par sérigraphie.

Toutes les formulations utilisées dans cette partie proviennent du savoir-faire de l'équipe de recherche du CEA-LITEN/DTNM/LPCE.

1.1. L'anode

Le procédé de coulage en bande a été choisi pour l'élaboration des anodes supports pour sa propension à l'industrialisation. Cette méthode favorise en effet l'élaboration d'objets d'épaisseur contrôlée et de grande dimension en quantité importante.

1.1.1. Principe du coulage en bande

1.1.1.1. Principe de dépôt

D'une façon simple, le coulage en bande consiste à déposer une suspension constituée de poudre et d'auxiliaires organiques sur une surface lisse à l'aide d'un sabot. Ce dernier, également appelé Doctor Blade, est constitué d'une ou deux lames qui imposent une contrainte de cisaillement à la suspension. Après séchage, une bande souple plastifiée est obtenue, son épaisseur est proportionnelle à la hauteur de la ou des lames, à la vitesse de coulage et à la composition de la suspension. Ce procédé permet de mettre en forme des bandes de quelques centaines voire dizaines de microns d'épaisseur.

Deux principales techniques existent et sont illustrées en figure 3-1 :

- Le système continu, principalement employé dans l'industrie : la suspension est déposée sur un support mobile et le sabot est fixe,
- Le système discontinu, utilisé en laboratoire : le support est fixe, le sabot se déplace.

Une vis micrométrique se trouve généralement sur le sabot afin de fixer la hauteur du couteau et donc l'épaisseur avant séchage de la bande.

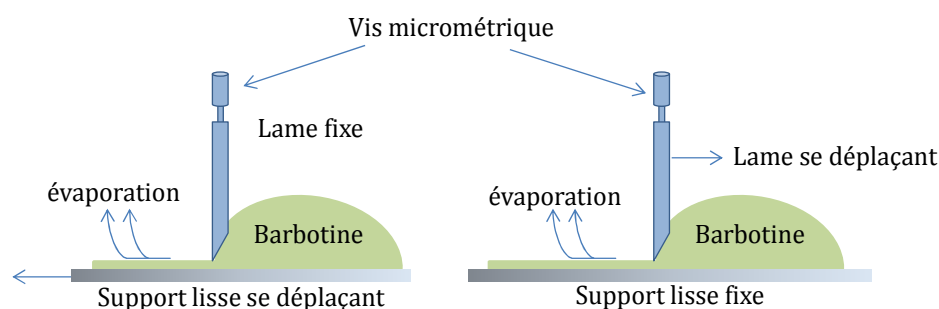


Figure 3-1. Principe du coulage en bande, à gauche : système continu, à droite : système discontinu

1.1.1.2. Formulation de la suspension

La formulation de la suspension, aussi appelée barbotine, contient plusieurs constituants : la poudre en elle-même, mais également des composants organiques : les solvants, dispersants, liants et plastifiants. Ce mélange complexe doit être parfaitement formulé pour permettre l'obtention d'une suspension homogène avec un comportement rhéologique de type rhéofluidifiant adéquat pour le coulage en bande, c'est-à-dire dont la viscosité diminue lorsqu'une contrainte est appliquée, une contrainte de cisaillement dans ce cas.

La poudre

Elément central de la suspension, elle doit présenter des propriétés granulométriques particulières pour permettre l'élaboration d'une suspension stable, homogène et présentant une rhéologie adaptée. Le comportement de la bande lors du séchage puis du frittage sera également influencé par l'arrangement des particules et leur diamètre. Une poudre trop fine nécessitera une grande quantité de composés organiques pour limiter son agglomération, induisant ainsi un retrait au séchage puis au frittage important.

La taille des particules adéquate pour le coulage en bande est comprise entre 1 et 4 μm pour des surfaces spécifiques variant de 2 à 6 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Le solvant

Organique ou aqueux, le solvant permet la mise en suspension et la solubilisation des différents composants organiques de la barbotine. Il doit être miscible avec tous les constituants mais ne doit pas réagir avec.

Malgré leur toxicité, les solvants organiques sont les plus fréquemment utilisés car ils permettent un séchage plus rapide des bandes. Ils sont souvent constitués de mélanges azéotropes (éthanol/butanone, trichloréthylène/éthanol etc.) qui favorisent l'évaporation à composition constante lors du séchage.

L'impact environnemental négatif des solvants organiques entraîne les recherches actuelles vers l'élaboration de suspensions aqueuses [117, 118].

Le dispersant

La fonction de ce composant est de disperser de façon homogène et stable les particules céramiques dans le solvant. Le mécanisme de répulsion entre les particules est une combinaison des répulsions électrostatique et/ou stérique.

Les dispersants couramment employés sont des esters phosphoriques ou des huiles de poisson.

Les liants

Le liant sert à maintenir une liaison entre les particules céramiques après évaporation du solvant en créant des ponts polymériques entre elles. La bande dite « crue » obtenue après séchage conserve ainsi sa cohésion grâce à l'action des liants.

Etant constitués de longues chaînes polymères, il est nécessaire que leur élimination lors du frittage n'entraîne pas l'apparition de résidus carbonés. Des composés à basse température de transition vitreuse sont favorisés : les butyravinyliques comme par exemple le polyvinylbutyral (PVB) ou les acryliques comme les polyméthylméthacrylates (PMMA) pour les milieux organiques, les dérivés de la cellulose, les alcools polyvinyliques (PVA) et les latex à haute température de transition vitreuse ($>20^{\circ}\text{C}$) pour les milieux aqueux.

Les plastifiants

Comme leur nom l'indique, ils permettent d'obtenir une plasticité suffisante à la bande pour pouvoir la manipuler sans la dégrader. Les longues chaînes du liant confèrent une certaine rigidité à l'ensemble, l'action des petites chaînes du plastifiant est de rompre ces liaisons pour améliorer la flexibilité de la bande et la résistance à la fissuration. Par l'ajout du plastifiant, la température de transition vitreuse de la bande est abaissée.

Les composés généralement utilisés en milieu organique sont les glycols comme les polyéthylènes glycol (PEG) et des phtalates comme le dibuthylphtalate (DBP). En milieux aqueux, les latex acryliques à basse température de transition vitreuse ($<0^{\circ}\text{C}$) sont favorisés.

1.1.2. Mise en forme de l'anode NiO-CGO

1.1.2.1. Formulation de la suspension

La formulation de la barbotine utilisée est le résultat d'études d'optimisation préliminaires à cette thèse. Sa composition pondérée est résumée dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1. Composition de la barbotine élaborée pour une anode NiO-CGO (60 mas.%-40 mas.%)

Composant	Fournisseur	Rôle	Pourcentage massique
NiO	Novamet	Poudre céramique	40,5 %
CGO	Rhodia	Poudre céramique	26,9 %
CP213	Cerampilot	Dispersant	0,6 %
Butanone (MEK)	Alfa Aesar	Solvant	12,3 %
Ethanol	Sigma-Aldrich	Solvant	12,3 %
PEG 400	Alfa Aesar	Liant	4,2 %
PVB 90	Butvar	Plastifiant	3,2 %

Les pourcentages relatifs d'oxyde de nickel et de cérine gadolinée sont basés sur les études préliminaires menées par Willy Porcher lors de son stage en 2005 au sein de l'école des Mines de Saint-Etienne [119]. Son étude a démontré qu'un pourcentage de 50% en masse n'était pas suffisant pour assurer la percolation du nickel, un pourcentage minimal de 60 % en masse est nécessaire, ce qui correspond à un pourcentage volumique de nickel de 51 %. La composition de l'anode a donc été fixée à 60% en masse de NiO et 40% en masse de CGO.

1.1.2.2. Etapes d'élaboration de la suspension

L'élaboration de la suspension se déroule en plusieurs étapes :

Dispersion et désagglomération

La dispersion des deux poudres dans le mélange azéotrope avec le dispersant CP213 constitue la première étape de préparation de la barbotine.

Le dispersant est d'abord dilué dans le mélange de solvant jusqu'à dissolution totale, puis les poudres sont ajoutées une à une. L'ordre d'insertion des composés organiques est important, le dispersant doit être ajouté en premier pour éviter une adsorption compétitive avec les polymères de la barbotine.

Le mélange est désaggloméré par broyage planétaire pendant deux heures à 240 tours/min. Une jarre en zircone dans laquelle sont ajoutées dix billes en zircone, est employée comme contenant. La zircone est préférentiellement utilisée car, plus dure que l'alumine, elle ne se désagrège pas pendant l'étape au broyeur planétaire et ne pollue pas la suspension.

Homogénéisation

Les polymères (PEG400 et PVB 90) sont pesés puis ajoutés un à un à l'ensemble {poudres+dispersant+solvants} dans la jarre en zircone. L'étape d'homogénéisation est effectuée par broyage planétaire à 100 tours/min pendant 24 heures.

Désaération

Le mélange est ensuite récupéré, retiré de la jarre en zircone puis il subit une étape de désaération pendant une nuit sur un tourne-jarre. La rotation lente permet l'élimination des bulles d'air présentes dans la suspension.

Les étapes de préparation sont résumées dans la figure 3-2.

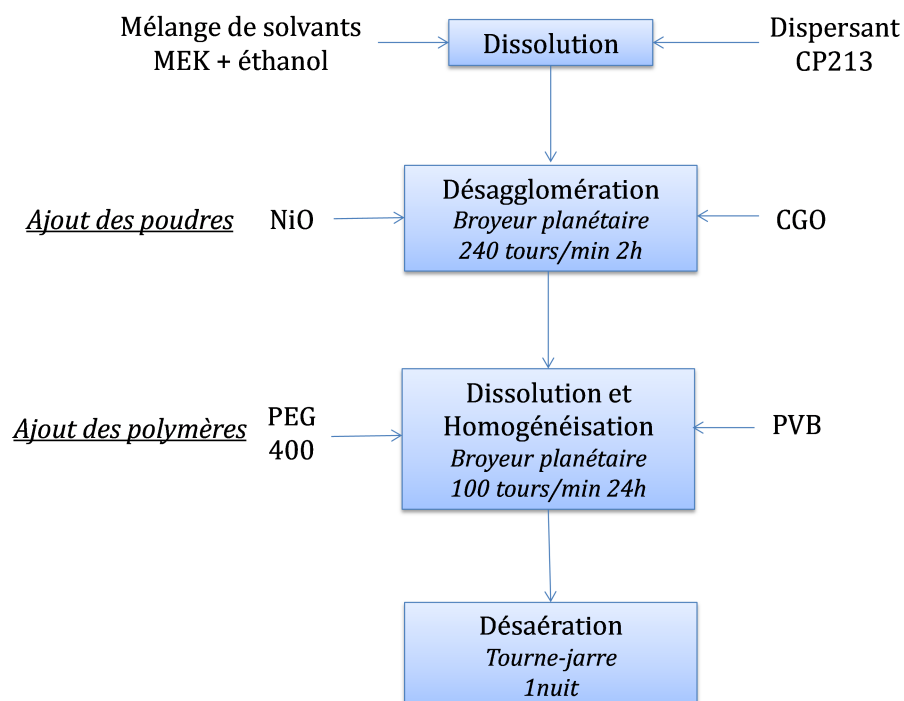


Figure 3-2. Schéma récapitulatif des étapes de préparation de la barbotine

1.1.2.3. Coulage de la suspension

Le banc de coulage en bande utilisé est un banc de coulage discontinu Elmeceram. La suspension a été coulée sur un film plastique de type Mylar siliconé afin de permettre de décoller facilement la bande séchée. La hauteur de sabot a été fixée à 1200 μm et la vitesse à 1,5 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ pour obtenir une épaisseur après séchage de l'ordre de 500 μm .

Le coulage doit s'effectuer en une fois pour éviter toute formation de bulles d'air sur la bande. Le séchage s'effectue sous une atmosphère saturée en éthanol afin de ralentir l'évaporation du solvant et d'éviter la fissuration de la bande causée par une évaporation trop rapide.

Lors du séchage, un retrait en épaisseur se produit principalement, le retrait selon le plan de coulage étant négligeable à cause de l'adhérence de la bande sur le support.

Une fois décollée, la bande a été découpée en cercles de 22,5 cm de diamètre par découpe laser. L'équipement utilisé est une machine de découpe laser de la société Laser Tools & Technics.

1.2. L'électrolyte

L'électrolyte a été déposé par sérigraphie sur l'anode crue prédécoupée au laser. La plupart des dépôts qui sont présentés dans cette partie ont été effectués sur anode crue, certains dépôts ont été réalisés sur une anode préfrittée.

1.2.1. Principe de la sérigraphie

1.2.1.1. Principe de dépôt

La sérigraphie est une technique d'impression couramment utilisée dans l'industrie, elle permet le dépôt de couches fines d'épaisseur contrôlée et de différentes géométries. Le principe de dépôt est schématisé en figure 3-3.

L'encre constituée du matériau en suspension dans un mélange de liant et solvant est déposée sur un substrat au travers des mailles d'un masque ajouré selon la géométrie souhaitée. Le masque est constitué d'une toile en inox ou nylon, les zones opaques ont été polymérisées et étanchéifiées. Le substrat, situé à une distance donnée dite de « hors contact » de l'écran, est maintenu sur le support par aspiration pour éviter d'être retenu sur le masque après impression.

Lors du dépôt, une charge est appliquée sur la racle qui va venir s'appuyer sur le masque. Sous l'effet de cette contrainte, l'écran se déforme pour venir au contact du substrat. Le

mouvement latéral de la raclette va ensuite transférer l'encre sur le substrat aux endroits ajourés du masque.

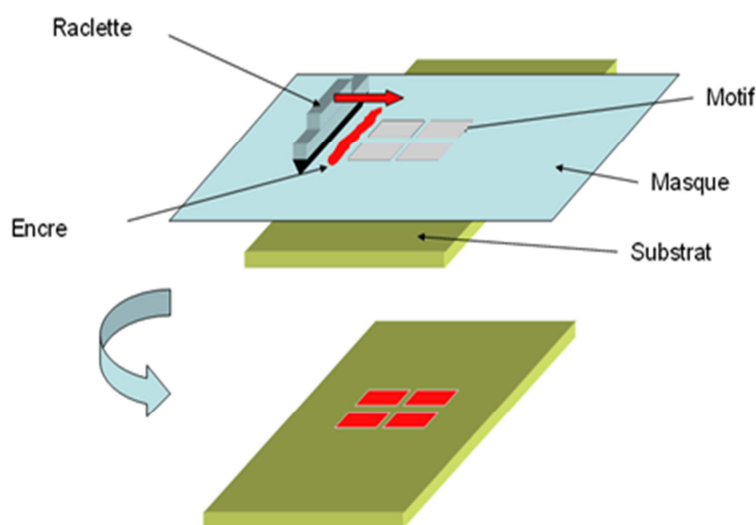


Figure 3-3. Principe du dépôt par sérigraphie

1.2.1.2. Formulation de l'encre

L'encre est constituée du matériau à déposer sous forme de poudre, un liant soluble et un solvant organique.

La rhéologie de l'encre est, comme pour le coulage en bande, un paramètre important dans cette méthode d'impression. La viscosité doit présenter des propriétés similaires à celles de la barbotine, c'est-à-dire qu'elle doit diminuer lorsqu'elle est soumise à un cisaillement et être élevée au repos.

La poudre

De la même façon que pour le coulage en bande, la poudre doit présenter une morphologie et une surface spécifique adaptées. Idéalement, les particules doivent être de géométrie sphérique ou sphéroïdale pour favoriser leur écoulement les unes par rapport aux autres et leur diamètre moyen, de l'ordre du micron de façon notamment à ne pas obstruer le maillage du masque.

Le solvant

Il permet de mettre en solution les différents composants. Il doit notamment présenter un point d'ébullition relativement faible afin de permettre son évaporation rapide. L'éthanol, le terpinéol, le toluène ou encore le trichloéthylène sont couramment utilisés.

Le liant

Il permet de lier le matériau au substrat une fois que le solvant est évaporé et de maintenir les particules entre elles pour conserver la géométrie du dépôt. Les liants classiquement employés sont l'éthylcellulose ou encore le polyvinylbutyral (PVB).

1.2.2. Mise en forme de l'électrolyte

1.2.2.1. Formulation de l'encre

L'encre utilisée pour le matériau d'électrolyte est un mélange de CGO, de terpinéol comme solvant et d'éthylcellulose pour liant. Généralement, le taux de charge dans l'encre est compris entre 50 et 70% en masse ; il a été modifié entre ces deux valeurs pour ces travaux. L'utilisation d'encres contenant au minimum 50% de solide est préconisée [120] afin d'avoir une rhéologie adaptée à la sérigraphie ; qualitativement, en deçà l'encre est trop fluide et pour des valeurs trop élevées, elle devient trop visqueuse.

1.2.2.2. Etapes d'élaboration de l'encre

L'élaboration de l'encre s'est déroulée en deux étapes :

- L'homogénéisation : le liant solubilisé dans le solvant, à hauteur de 5%, est ajouté à la poudre. Le tout est homogénéisé au mélangeur planétaire Mazerustar pendant 1 min 30
- La désagglomération : cette étape est réalisée par un laminoir composé de trois cylindres. Les passages successifs entre les rouleaux espacés de quelques micromètres permettent de casser les agglomérats et de conférer à l'encre ses propriétés rhéologiques finales.

1.2.2.3. Sérigraphie de la couche d'électrolyte

Pour l'étude de l'optimisation de la densité de la couche d'électrolyte, trois dépôts ont été réalisés sur toute la surface de l'anode crue ou préfrittée. L'appareil de sérigraphie utilisé est une sérigraphieuse DEK 248-CERD, le maillage du masque employé est de 325 mesh.

Entre chaque dépôt, une étape de séchage dans une étuve à 50°C est réalisée. Elle permet de fixer les couches sérigraphiées au substrat par évaporation du solvant et ainsi de réaliser des dépôts de plusieurs couches.

1.3. Traitement thermique de la demi-cellule

Le protocole de traitement classique de la demi-cellule anode-électrolyte se déroule en deux paliers sous air :

Le déliantage

Cette étape est nécessaire afin d'éliminer par décomposition thermique les liants, dispersants et plastifiants présents dans la demi-cellule crue. La rampe de montée en température doit être relativement faible pour permettre l'élimination de ces polymères sans contraintes pouvant mener à l'apparition de défauts dans la pastille d'anode. La température de fin de déliantage est choisie en fonction des polymères présents dans la composition de la suspension et de leur température de décomposition thermique déterminée par analyse thermogravimétrique.

Dans le cas de l'étude, la montée en température pour réaliser le déliantage a été effectuée à $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à 600°C suivie d'un palier d'une heure.

Le frittage

Cette étape est nécessaire pour consolider le matériau. Elle consiste en une redistribution de matière dans le but de minimiser l'énergie de surface par la création d'interfaces solide-solide et le grossissement des grains. Le frittage, dans le cas présent, a pour but de densifier l'électrolyte par « soudure » des grains entre eux et élimination de la porosité. L'anode doit quant à elle conserver une certaine porosité. La température de traitement thermique doit donc être adaptée pour ce faire.

D'une façon générale, trois stades constituent le frittage [121], ils sont illustrés en figure 3-4 :

- Etape initiale : des liaisons vont se former entre les grains et croître rapidement. Ces premiers ponts peuvent être dus à des forces de type électrostatique ou à des liaisons chimiques entre espèces superficielles. Cette étape se poursuit jusqu'à une densité relative de 0,65. Le matériau présente déjà à ce stade une certaine tenue mécanique,
- Etape intermédiaire : ce stade est associé à une diminution significative de la porosité totale. Les pores ouverts se scindent en pores fermés par le grossissement des grains et la diffusion de matière en surface, en volume ou encore aux joints de grains. A la fin de cette étape, la densité relative est de l'ordre de 90%,
- Etape finale : elle consiste en l'élimination des pores fermés, la densité finale peut ainsi atteindre la densité théorique.

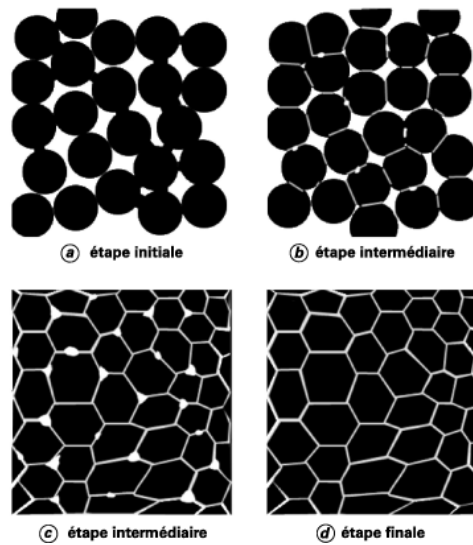


Figure 3-4. Les différents stades du frittage en phase solide

Une étude dilatométrique sur poudre compactée permet de rendre compte de l'évolution du frittage en montée en température par le suivi du retrait du compact. Un exemple est illustré en figure 3-5. Cette étude permet notamment d'adapter la température pour obtenir le meilleur frittage par la détermination des températures de début et de fin de frittage.

Une première étape d'augmentation de volume du compact est visible, elle correspond à une dilatation des grains par l'augmentation de la température. Ensuite, le pontage entre les grains débute, suivi des phases de frittage décrites précédemment associées à la réduction du volume de l'échantillon par la diminution du volume des pores. Le compact une fois densifié présente une tendance à la dilatation à haute température pouvant provoquer une détérioration de ses caractéristiques mécaniques.

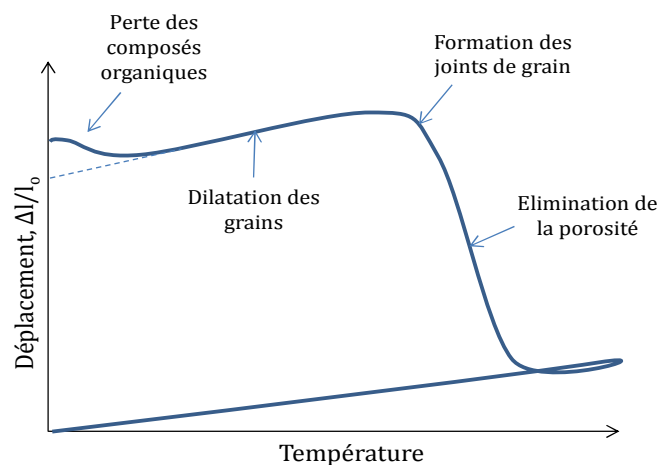


Figure 3-5. Courbe dilatométrique typique d'une poudre comprimée

Pour cette étude, le traitement thermique classiquement utilisé se compose d'une montée à 1400°C à raison de 1,5 °C par minute, suivie d'un palier de 3 heures à cette température. Le protocole complet constitué des étapes de déliantage et de frittage est illustré en figure 3-6.

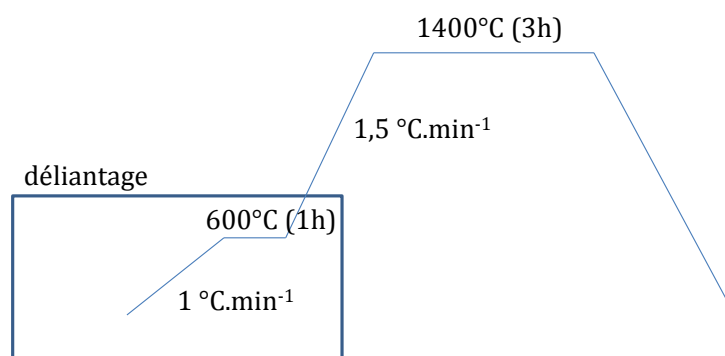


Figure 3-6. Protocole de co-frittage de la demi-cellule anode-électrolyte

Durant le traitement thermique, la demi-cellule est placée entre deux plaques d'alumine. Elle est usuellement traitée avec l'électrolyte vers le bas. La plaque du dessus, en contact avec l'anode, est poreuse pour permettre l'évacuation en phase gazeuse des produits formés par la décomposition des composés organiques de la barbotine. La plaque du dessous, en contact avec l'électrolyte, est dense et lisse pour ne pas dégrader la couche sérigraphiée.

Afin de contraindre la cellule à rester plane, une charge a été appliquée sur la plaque poreuse d'alumine. En effet, lors du frittage, la différence de densification des couches induit des contraintes et les cellules obtenues sans charge étaient généralement courbées du côté de l'anode.

Ainsi, pour garantir une bonne planéité, une charge de 1,5 g par cm² a été appliquée sur les cellules durant toute l'étape de traitement thermique.

1.4. Optimisation de la densité de l'électrolyte

L'obtention d'un électrolyte très peu poreux (>95%) est un idéal à atteindre afin de se rapprocher des tensions en circuit ouvert théoriques. Néanmoins, la densification des matériaux d'électrolyte représente un défi technologique en particulier pour les couches de matériaux à base de cérine utilisées en configuration anode support.

En effet, certains auteurs considèrent qu'une température minimale de l'ordre de 1500°C est nécessaire pour densifier une couche de Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x} (CGO) et l'emploi d'aides au frittage telles que les oxydes de métaux de transition (TMO) est parfois envisagé [122]. Cependant, Fu *et al.* [123] n'ont pas observé d'effet bénéfique des TMO sur la température de frittage de leur couche sérigraphiée et, selon eux, d'autres facteurs nécessitent d'être optimisés pour améliorer

la densification à plus basse température : la granulométrie de la poudre de CGO ou encore la méthode de dépôt.

Les différents paramètres de la formulation de l'encre exposés ci-dessus ont été modifiés dans le but d'obtenir une densité de la couche d'électrolyte la plus élevée possible. D'autres facteurs ont également été étudiés pour améliorer le frittage du CGO tels que la température ainsi que la durée de cofrittage. L'influence de l'épaisseur a également été évaluée pour diminuer le taux de porosité.

L'appréciation de la densification de l'électrolyte pour les parties 1.4.1 à 1.4.3 s'est faite par microscope électronique à balayage sans polissage de l'échantillon sans analyse d'image.

1.4.1. Influence de la taille de grains de la poudre

Deux poudres de CGO ont été utilisées dans l'optique d'étudier l'influence de la taille des grains sur la densification. Leurs spécifications respectives sont regroupées dans le tableau 2-1 du chapitre 2. Elles seront nommées pour la suite de ce chapitre : CGO-Rhodia et CGO-FCM (pour Fuel Cell Materials).

Théoriquement, une poudre présentant une granulométrie plus fine permet d'améliorer la vitesse de frittage en favorisant les mécanismes de diffusion de matière en surface et aux joints de grain. Les grosses particules favorisent quant à elles un frittage par transport en volume [121].

Des études dilatométriques ont été menées sous air sur les deux poudres compactées (CGO-Rhodia et CGO-FCM) en montée en température à $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ suivie d'un palier de 4 heures à 1400°C ou 1500°C suivant le matériau. L'appareil utilisé est un dilatomètre Setsys Evolution TMA92 de la marque Setaram. La figure 3-7 compare l'évolution du retrait des compacts en fonction de la température.

La CGO-Rhodia présente des températures de début et de fin de frittage plus basses que celles de la poudre CGO-FCM. En effet, la poudre CGO-FCM commence son frittage à 900°C et ne le termine que pour une température de l'ordre de 1500°C , tandis que la poudre fournie par Rhodia se densifie entre 700 et 1400°C .

De plus, le retrait obtenu en fin de frittage de la poudre Rhodia est plus important que pour la poudre FCM, il atteint 20% contre seulement 13%.

La poudre CGO-Rhodia présente en outre une vitesse de frittage plus grande que la poudre FCM (figure 3-8).

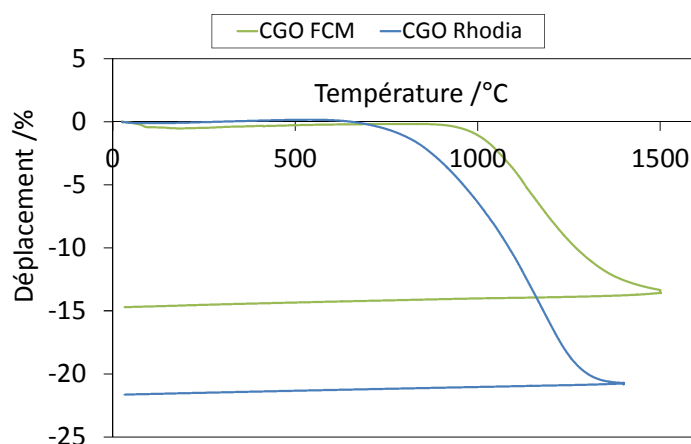


Figure 3-7. Courbes dilatométriques des deux poudres de CGO utilisées

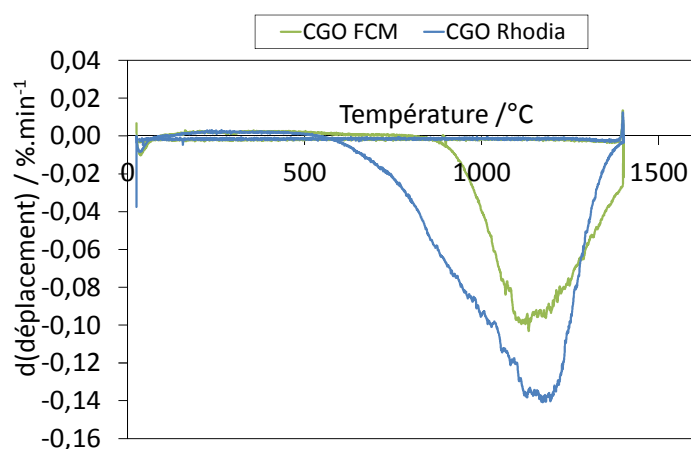


Figure 3-8. Vitesses de retrait des deux poudres de CGO utilisées

Suivant ces considérations, la poudre fournie par Rhodia présenterait une meilleure aptitude au frittage que la poudre fournie par Fuel Cell Materials.

Des encres présentant 60% de taux de charge ont été préparées pour chacune des poudres puis déposées en trois couches sur l'anode crue. Le traitement thermique illustré en figure 3-6 a ensuite été appliqué aux demi-cellules.

Les échantillons obtenus présentent deux aspects différents (figure 3-9), la microstructure présentée par l'échantillon de CGO fourni par Rhodia est plus fine, les pores semblent plus nombreux mais plus petits que pour la poudre de CGO fournie par Fuel Cell Materials. La surface de l'électrolyte CGO-FCM présente un aspect plus granuleux, mais les pores, bien que plus grands, sont moins nombreux.

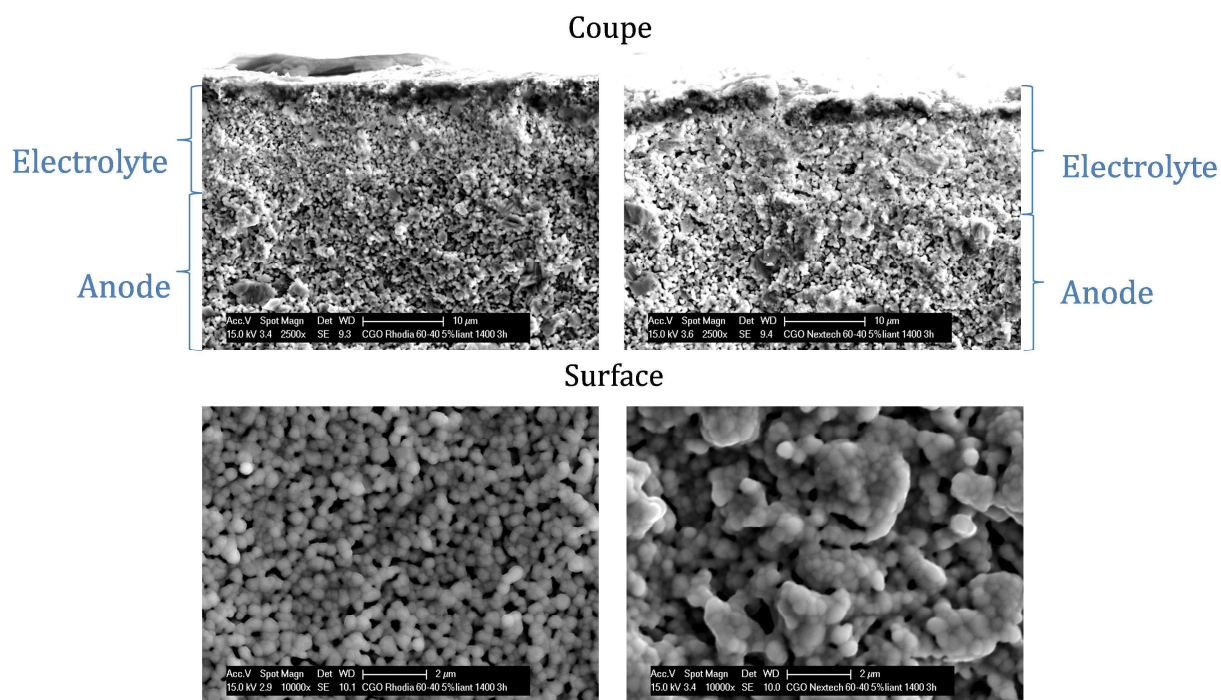


Figure 3-9. Comparaison des deux poudres CGO de granulométries différentes pour un même taux de charge déposées par sérigraphie. A gauche : CGO Rhodia. A droite, CGO FCM

L'aspect granuleux visible en surface provient d'une forte agglomération de la poudre CGO-FCM qui a notamment été observée par Geoffroy Gadacz lors des caractérisations de la poudre [4]. L'étape de désagglomération au tricylindre permettant pourtant de casser ces agglomérats ne serait pas assez efficace pour cette poudre. Le nombre de passages dans les rouleaux du tricylindre a pourtant été augmenté par rapport à l'élaboration de l'encre contenant la poudre fournie par Rhodia.

D'après les études dilatométriques présentées ci-dessus, la poudre fournie par Rhodia devrait atteindre une densité proche de la densité maximale après un traitement à 1400°C, ce qui n'est pas le cas selon les observations microstructurales. De plus, la courbure de la cellule vers l'anode observée lors d'un frittage sans charge indique que l'anode freine la densification de l'électrolyte. Idéalement, l'électrolyte devrait dominer le frittage et la cellule se courberait dans l'autre direction à cause de la densification plus importante de la couche d'électrolyte, mais ce n'est pas le cas ici.

Un compact formé de 60% en masse de NiO et de 40% en masse de CGO Rhodia a été étudié également par dilatométrie dans les mêmes conditions que la poudre de CGO afin d'évaluer son comportement lors d'une montée en température. Les résultats obtenus sont comparés aux courbes dilatométriques obtenues pour les deux poudres de CGO en figure 3-10.

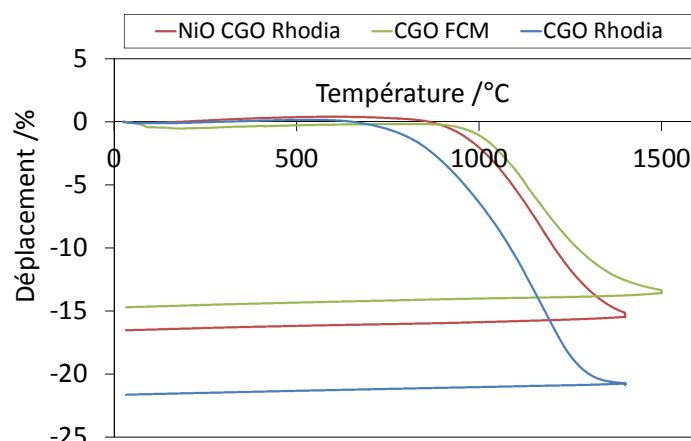


Figure 3-10. Comparaison des courbes dilatométriques de NiO-CGO et des deux poudres de CGO

Les résultats indiquent que l'anode a une température de début de frittage supérieure à celle de la poudre CGO-Rhodia. La déformation vers l'anode observée après le traitement thermique indique que l'anode freine le frittage de l'électrolyte, sa densification ne pourra donc être optimale.

Cependant, la température de début de frittage du composite NiO-CGO est assez semblable à celle de la poudre CGO-FCM, le compact NiO-CGO présentant tout de même un retrait supérieur. Le matériau CGO-FCM déposé sur l'anode NiO-CGO devrait donc présenter un meilleur taux de densification.

Ces études dilatométriques sont indicatives car le comportement d'un matériau en couche de quelques micromètres d'épaisseur est différent de celui d'un barreau épais de poudre comprimée. Elles permettent toutefois d'avoir une compréhension globale du comportement des matériaux en température et de leur aptitude au frittage.

Les expériences ont démontré que l'anode freine le cofrittage : dans ces conditions, l'électrolyte CGO-FCM semble plus approprié pour obtenir des électrolytes moins poreux, il sera donc utilisé pour les études qui vont suivre dans ce chapitre.

1.4.2. Influence du taux de charge de l'encre

Trois encres présentant un taux de charge allant de 50% en masse à 70% en masse ont été élaborées et comparées pour une même poudre de CGO, la CGO-FCM, de façon à optimiser la rhéologie de l'encre.

D'un point de vue rhéologique, l'encre présentant 50% en masse de CGO s'est montrée trop fluide pour l'utilisation en tant qu'encre de sérigraphie. Les deux autres encres seront nommées 60-40 et 70-30 pour les suspensions contenant 60% en masse et 70% en masse de CGO, respectivement. L'encre avec 70% de taux de charge a le meilleur comportement rhéologique, l'encre 60-40 étant encore relativement fluide.

Après le dépôt de trois couches en sérigraphie, le traitement thermique illustré en figure 3-6 a été appliqué aux demi-cellules.

Sur les microstructures exposées en figure 3-11, il y a peu de différence entre les deux taux de charge, notamment sur la vue en coupe de l'électrolyte. En surface, l'électrolyte contenant 70% de poudre semble présenter moins de porosité ouverte que l'électrolyte présentant un taux de charge de 60%.

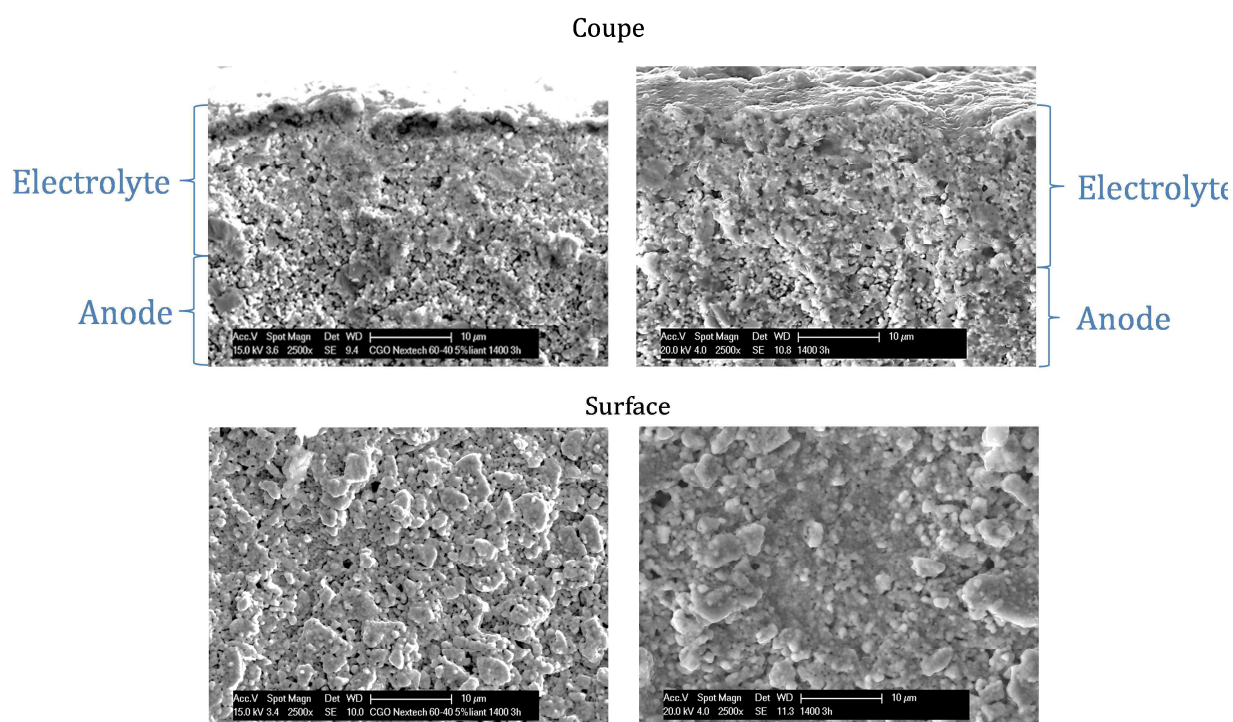


Figure 3-11. Comparaison des électrolytes avec différents taux de charge de poudre CGO-FCM. A gauche : CGO 60-40. A droite, CGO 70-30

La porosité est toujours visible et interconnectée, l'amélioration par l'augmentation du taux de charge n'est pas notable. Des paramètres autres que la formulation de l'électrolyte sont susceptibles d'influencer le frittage de l'électrolyte et sont étudiés dans les paragraphes suivants.

1.4.3. Influence du traitement thermique

Des modifications du traitement thermique ont été réalisées sur la température de frittage et la durée du palier isotherme.

Une précaution supplémentaire a dû être prise pour ces étapes de traitement thermique plus longues ou à plus haute température. En effet, le nickel diffuse vers la plaque poreuse d'alumine située sur l'anode formant du NiAl_2O_4 et ce d'autant plus que la durée d'isotherme est importante ou la température élevée. La surface de l'anode est ainsi appauvrie en nickel et est passivée par une couche de CGO ainsi formée, une cartographie en coupe (figure 3-12) montre l'absence de nickel en surface de l'anode sur environ 10 μm en profondeur pour un traitement thermique de 6 heures à 1400°C.

Afin de réduire cette diffusion, des plaques saturées en aluminat de nickel ont été utilisées. Des plaques poreuses constituées d'autres matériaux pourraient également être employés : des plaques d'alumine revêtues de zirconne ont été testées durant cette étude mais une diffusion de zirconne sur la cellule a été observée.

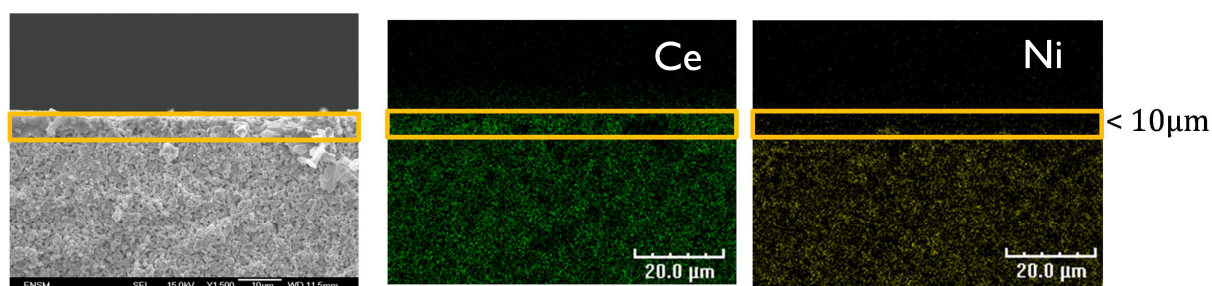


Figure 3-12. Cartographie d'une anode après traitement thermique de 6 heures à 1400°C

D'après les études dilatométriques de la figure 3-10, la poudre de CGO fournie par Fuel Cell Materials termine son frittage pour une température de 1500°C. Un cofrittage de 3 heures à 1500°C a donc été réalisé sur la demi-cellule avec un électrolyte CGO-FCM 70-30 selon le protocole illustré en figure 3-6 ; la microstructure obtenue est illustrée en figure 3-13.

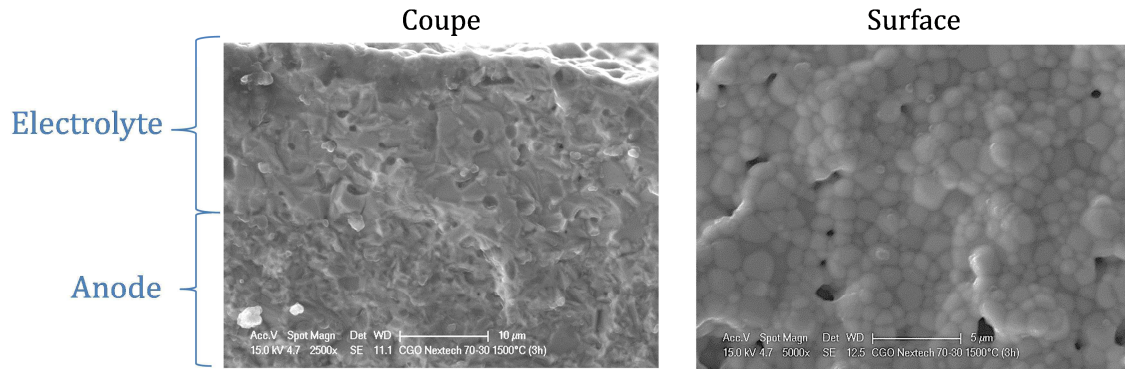


Figure 3-13. Microstructure d'une demi-cellule (électrolyte CGO-FCM) après cofrittage à 1500°C pendant 3 heures

Sur cette image, il est visible que l'électrolyte obtenu possède une densité relative proche de 1, quelques pores ouverts subsistent tout de même. Le retrait horizontal obtenu dans ce cas est de 21%.

Cependant, l'anode a également été densifiée, ce qui est cohérent avec les études dilatométriques exposées en figure 3-10 où le compact composé de NiO-CGO achève sa densification pour une température inférieure à 1500°C. Bien que la porosité puisse être recouverte par réduction de l'oxyde de nickel en nickel, elle ne sera pas suffisante pour cette anode, environ 20 à 40 % de porosité devant être atteint. Par conséquent, la température de traitement thermique ne devra pas excéder 1400°C afin de maintenir une certaine porosité de l'anode.

Une autre étude sur le cycle thermique a été menée consistant en l'augmentation de la durée d'isotherme. Le frittage étant un phénomène thermodynamique et cinétique, un palier de plus longue durée à 1400°C pourrait permettre de poursuivre le grossissement des grains et la fermeture des pores si ces phénomènes ne sont pas terminés au bout des 3 heures de palier.

Des paliers de 6 et 12 heures ont ainsi été réalisés sur des demi-cellules avec un électrolyte CGO-FCM 70-30. Le protocole est celui illustré en figure 3-6, seule la durée de palier est modifiée. Les résultats sont présentés en figure 3-14.

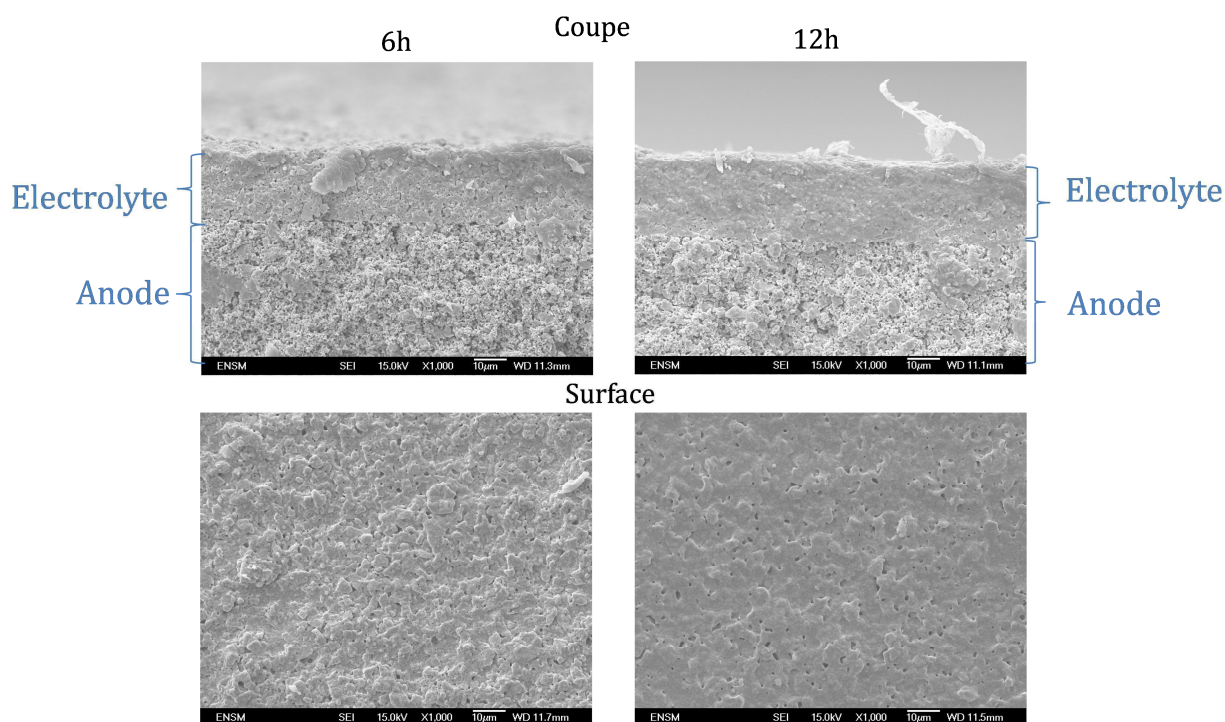


Figure 3-14. Micrographies de la couche d'électrolyte CGO-FCM 70-30 pour deux durées de cofrittage différentes

Sur ces images MEB, la différence est visible, l'électrolyte cofrité pendant 12 heures présente une meilleure densification, la majorité de la porosité ouverte semble refermée. Si l'on compare les retraits, il apparaît que la cellule cofritée pendant 12 heures présente un retrait de 19,5% contre 17,5 % pour la cellule traitée pendant 6 heures. Compte tenu du retrait obtenu après 12 heures de traitement, il est probable que la porosité de l'anode soit diminuée : il semblerait que ce soit effectivement le cas sur les microstructures observées en coupe de la figure 3-14.

En outre, avec la durée croissante de traitement thermique, la diffusion d'oxyde de nickel dans la plaque d'alumine a augmenté malgré les précautions prises pour éviter ce phénomène. La plupart des cellules cofritées pendant 12 heures ne présentaient pas de conduction en surface de l'anode après réduction indiquant la présence d'une couche de CGO passivante.

1.4.4. Influence de l'épaisseur

Les protocoles étudiés précédemment n'ont pas permis d'atteindre une densité proche de la densité théorique tout en conservant une porosité et une bonne conduction à l'anode.

Le meilleur compromis consiste à effectuer un traitement de cofrittage de 6 heures à 1400°C d'une cellule composée d'un électrolyte CGO-FCM 70-30.

La microstructure obtenue est illustrée en figure 3-15 après enrobage de la cellule dans une résine époxy puis polissage de la coupe. Le taux de porosité mesuré sur l'électrolyte de cet échantillon par traitement d'image par le logiciel imageJ sur 10 images atteint environ $12 \pm 1\%$ pour une épaisseur de $22 \pm 1 \mu\text{m}$.

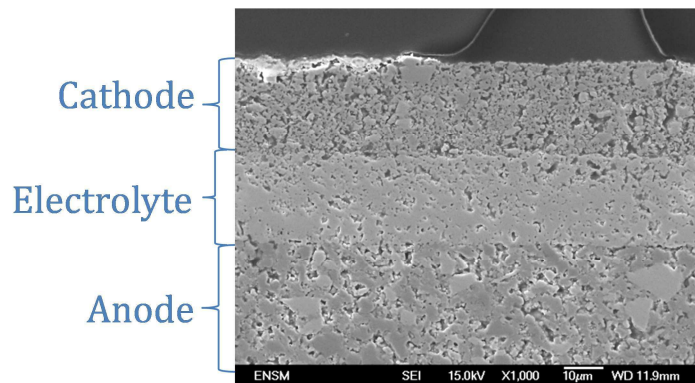


Figure 3-15. Microstructure de la cellule obtenue après un cofrittage de la demi-cellule anode-électrolyte à 1400°C pendant 6 heures d'un électrolyte CGO-FCM 70-30 et d'une anode NiO-CGO 60mas.%-40mas.%

Compte-tenu de la faible densité de l'électrolyte obtenue après cofrittage, l'influence de l'épaisseur de la couche d'électrolyte a été étudiée. Suzuki *et al.* [47] ont démontré que la porosité ouverte de l'électrolyte affecte l'OCV par diffusion de l'hydrogène et du monoxyde de carbone de l'anode vers la cathode, Rembelski *et al.* [48] ont par la suite obtenu des tensions supérieures en augmentant l'épaisseur de l'électrolyte poreux afin de diminuer le nombre de pores susceptibles de connecter les électrodes.

Dans cette étude, trois épaisseurs d'électrolyte ont été analysées. Pour ce faire, en plus des revêtements de trois couches déjà mentionnés, des dépôts de cinq et sept couches d'encre CGO-FCM 70-30 ont été réalisés puis traités thermiquement selon le protocole de la figure 3-6 pour un palier de 6 heures à 1400°C.

Les microstructures obtenues sont présentées en figure 3-16.

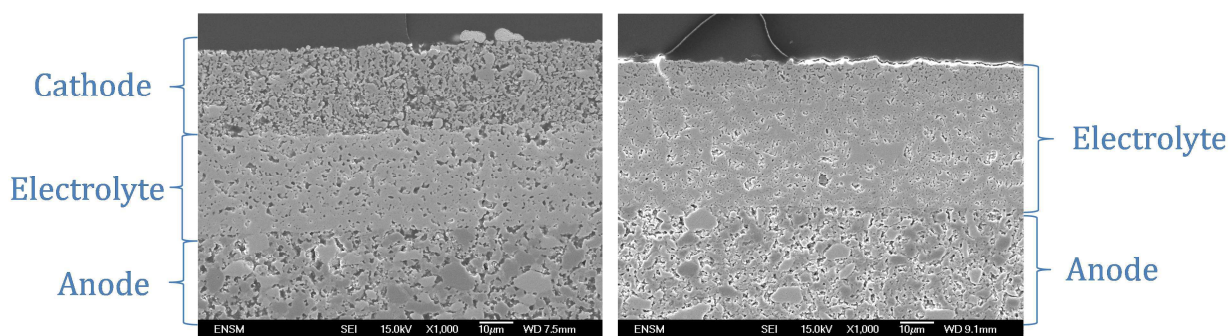


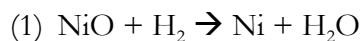
Figure 3-16. Microstructures obtenues pour les électrolytes de 5 (à gauche) et 7 couches (à droite).

Les épaisseurs correspondant aux couches déposées sont de $31 \pm 1 \mu\text{m}$ et $43 \pm 1 \mu\text{m}$ respectivement. Pour chacun de ces dépôts, le taux de porosité a également été quantifié : $10 \pm 1\%$ et $8 \pm 1\%$ ont été calculés pour les cellules de cinq et sept couches, respectivement. L'augmentation de l'épaisseur a donc engendré une amélioration du taux de densification de l'électrolyte par l'augmentation de la quantité de matière déposée.

Les trois cellules aux épaisseurs d'électrolyte différentes seront étudiées au regard de leurs performances électriques dans le chapitre 4 et seront dénommées CGO-20, CGO-30 et CGO-40 en fonction de leur épaisseur d'électrolyte, CGO-20 correspondant à la cellule avec un électrolyte d'une épaisseur de $20 \mu\text{m}$.

1.5. Réduction de la demi-cellule

Conformément à ce qui a été conclu lors de l'étude bibliographique, notre choix s'est porté sur une réduction *ex-situ* par l'hydrogène de l'oxyde de nickel de la demi-cellule anode-électrolyte selon la réaction (1). Cette solution, en plus d'être la plus efficace pour réduire les anodes, permet de ne pas détériorer le matériau de cathode car seule la demi-cellule est soumise à cette atmosphère. La cathode est déposée *a posteriori* sur la demi-cellule réduite puis recuite sous atmosphère neutre.



Dans le cas présent, cette technique présente également l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre qu'une réduction par le mélange gazeux (trop dilué dans l'azote) ou par les hydrocarbures utilisés (trop peu concentrés dans la bouteille utilisée pour les expériences). Elle permet d'éviter également le dépôt de carbone pouvant se produire lors d'une réduction par des hydrocarbures.

Ainsi, après l'étape de cofrittage, la demi-cellule anode-électrolyte est placée sous une atmosphère contenant 6% d'hydrogène dans l'azote à 650°C pendant 4 heures dans le but de réduire l'anode.

Aucune étude thermogravimétrique n'a été menée, la réduction a été jugée suffisante puisque la conduction électrique est effective en surface. De plus, les études réalisées sur thermobalance par Geoffroy Gadacz [4] sur des poudres d'oxyde de nickel sous 2% d'hydrogène dans l'hélium ont montré que pour une température de 650°C (figure 3-17), l'avancement de la réduction était supérieur à 0,9. Cependant, à cette température, le cérium contenu dans le matériau d'électrolyte est susceptible de se réduire provoquant l'apparition d'une conduction électronique diminuant par là même les performances de la cellule.

Bien que les études de Geoffroy Gadacz aient permis de définir une température de début de réduction de la poudre de CGO aux alentours de 600°C, les couches de CGO traitées à 650°C sous 6% d'hydrogène pendant 4 heures n'ont pas montré de signes de conduction électronique, la réduction étant probablement très faible dans ce cas.

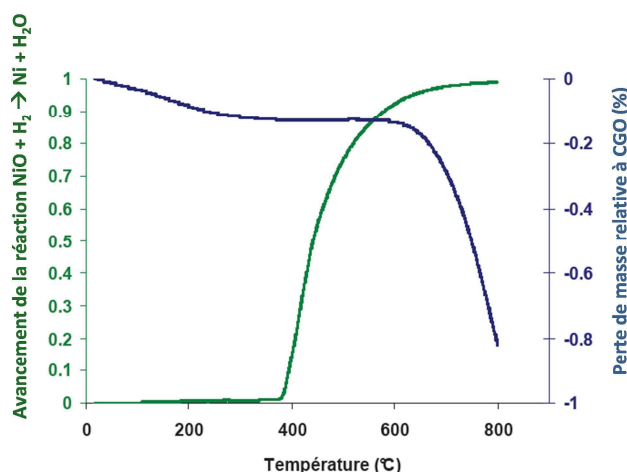


Figure 3-17. Suivi de la réduction de NiO et de CGO par analyse thermogravimétrique sous 2% d'hydrogène [4]

Un calcul de perte de masse a été réalisé sur une anode seule afin de déterminer si le protocole permet d'obtenir une réduction totale de l'oxyde de nickel contenu dans l'anode. En théorie, une perte de masse de 21 % est associée à la réduction de NiO en Ni, ce qui correspond à 12,6 % de perte de masse pour l'anode contenant 60 % en masse de NiO. L'anode seule a donc été pesée avant et après l'étape de réduction et la différence de masse calculée. Ainsi, une diminution de masse de 10,8 % a été obtenue, c'est-à-dire 86 % du NiO a été réduit en Ni. La réduction est ainsi jugée suffisante..

2. La cathode

2.1. Etude de compatibilité avec le matériau d'électrolyte

Une étude préliminaire de compatibilités thermo-mécanique et chimique a été menée entre les matériaux de cathode et d'électrolyte.

Etude de compatibilité thermo-mécanique

La compatibilité thermo-mécanique se détermine à partir de données bibliographiques concernant les coefficients d'expansion thermique (CET) des poudres. Chaque CET des matériaux de cathode est comparé à celui de l'électrolyte : une grande différence de coefficient entraîne une incompatibilité thermo-mécanique et pourrait provoquer un décollement de la couche de cathode déposée sur l'électrolyte durant les traitements thermiques ou l'expérience elle-même.

L'étude bibliographique a permis de déterminer les CET des deux matériaux de cathode, ils sont répertoriés dans le tableau 3-2 avec le coefficient d'expansion thermique du CGO.

Tableau 3-2. Coefficients d'expansion thermique des matériaux d'électrolyte et de cathode

Matériau	Coefficient d'expansion thermique
CGO	$12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [124]
LSCF	$17 - 19.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [125]
PNO	<ul style="list-style-type: none"> $13,1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (300-970K), $20,1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (970-1220K), $13,3.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1320-1470K) [103] $13,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (300-1273K) [101]

Le coefficient d'expansion thermique de LSCF se montre relativement différent de celui du CGO et la formation d'un composite LSCF-CGO est nécessaire afin de diminuer les contraintes provoquées par la différence de coefficients.

En ce qui concerne le matériau PNO selon Kovalevsky *et al.* [103], le CET varie de façon importante avec la température, oscillant entre un coefficient compatible avec celui de l'électrolyte (environ $13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ jusqu'à 970 K et à partir de 1320 K) et un coefficient rendant les deux matériaux incompatibles mécaniquement (environ $20.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 970 et 1220K). Boehm

et al. [101] ne notent, quant à eux, aucune modification du CET du matériau, l'évaluant à $13,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Compatibilité chimique

L'étude de compatibilité chimique consiste en une analyse par diffraction des rayons X (DRX) du mélange de poudres (50% en masse d'électrolyte CGO + 50% en masse de poudre de cathode) après traitement thermique sous flux d'argon de 2 heures à la température de recuit de la couche de cathode sérigraphiée.

Pour le matériau LSCF, la température de recuit de 1100°C a été choisie conformément à la thèse de Damien Rembelski [5]. En ce qui concerne la cathode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, elle a été déterminée à partir des résultats publiés par le groupe de recherche de Jean-Claude Grenier [104] et fixée à 1100°C .

D'après l'analyse par DRX illustrée en figure 3-18, aucune phase secondaire ne s'est formée lors du traitement thermique sous flux d'argon pour LSCF (fiche ICDD 00-049-0284). Ce matériau ne présente donc aucune réactivité chimique avec l'électrolyte CGO (fiche ICDD 01-075-0161). Un léger décalage entre la fiche ICDD et la composition est cependant visible ; il est dû à une différence entre la composition du matériau utilisé pour la fiche et le matériau étudié et s'amplifie avec le traitement thermique. Par conséquent, après un traitement de 2 heures sous argon, une modification de la stoechiométrie du matériau intervient. Une augmentation de la taille des cristallites du matériau est également visible par l'affinement des pics.

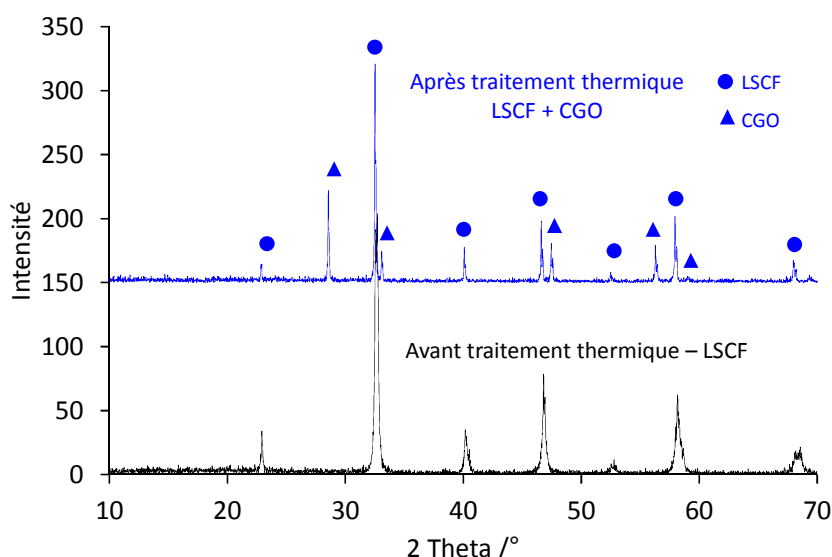


Figure 3-18. Comparaison des diffractogrammes de LSCF avant traitement thermique et LSCF-CGO 50-50 après traitement de 2 heures à 1100°C sous argon

Le cas de la poudre $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est particulier et le diffractogramme de la poudre PNO-CGO après traitement sous argon est comparé avec le matériau initial en figure 3-19. Aucun produit ne se forme par réaction avec le CGO. Cependant, un oxyde de praséodyme Pr_6O_{11} (fiche ICDD 00-042-1121) apparaît. Cette phase a été également observée lors de l'étude de stabilité et ne provient pas de réaction avec le CGO.

De plus, conformément aux observations faites dans la littérature [102], PNO change de système cristallin en montée en température, passant d'orthorhombique (fiche ICDD 04-006-1412) à quadratique (fiche ICDD 04-008-4302). Cette transition a lieu, selon la littérature, aux environs de 400°C.

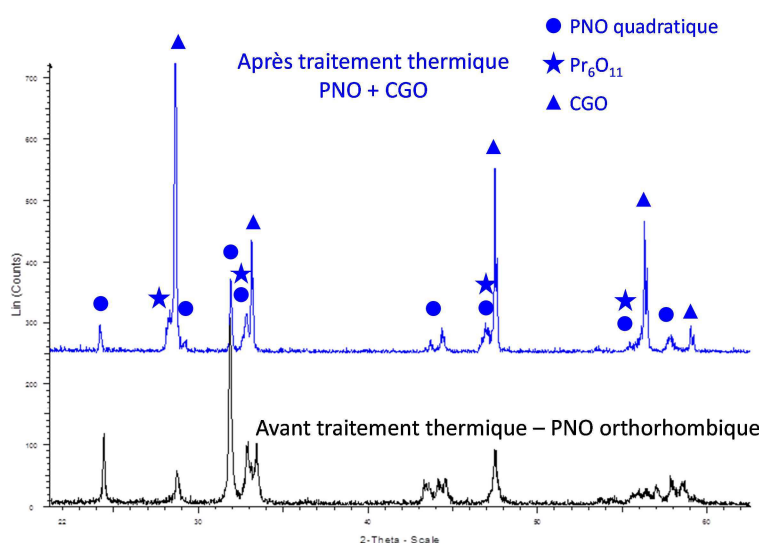


Figure 3-19. Comparaison des diffractogrammes de PNO avant traitement thermique et PNO-CGO 50-50 après traitement de 2 heures à 1100°C sous argon

2.2. Dépôt de la cathode

Les dépôts des couches de cathode ont été effectués par sérigraphie au sein des laboratoires de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Les formulations utilisées sont issues des thèses précédentes menées au sein du département PRESSIC du centre SPIN.

2.2.1. Formulation de l'encre

De la même façon que pour les encres d'électrolyte, l'encre de cathode est composée du matériau actif, d'un liant et d'un solvant. Pour les deux cathodes étudiées, le composite choisi contient 70 % en masse du matériau de cathode et 30 % en masse du matériau d'électrolyte

conformément aux résultats décrits dans la littérature et reportés dans le partie 3.1.3 du chapitre 1.

Un mélange des deux poudres est réalisé et homogénéisé succinctement à la spatule. Ensuite, 0,5 g de liant organique commercial ESL V400 est ajouté par gramme de poudre puis le solvant commercial ESL T404 est ajouté à raison de 8 gouttes par gramme de poudre.

Un mélange des différents constituants est effectué grossièrement à la spatule puis l'encre est homogénéisée et désagglomérée à l'aide d'un tricylindre de la société Exakt.

2.2.2. Dépôt par sérigraphie

L'appareillage utilisé pour le dépôt du matériau de cathode est différent de celui utilisé pour les dépôts d'électrolyte : une sérigraphieuse Aurel C890 est ici employée. Le masque utilisé possède un maillage de 180 mesh.

La cathode n'a pas été déposée sur toute la surface de l'électrolyte afin d'éviter la création de court-circuit en cas de contact avec l'anode, un cercle plein de 11 mm de diamètre a ainsi été sérigraphié au centre de la demi-cellule.

Le revêtement cathodique est constitué de deux couches. Entre chaque dépôt, une étape de séchage dans une étuve à 100°C est réalisée afin d'éliminer le solvant et de faire adhérer la couche de matériau à la surface du substrat.

2.2.3. Traitement thermique

Afin d'éviter toute réoxydation du nickel du cermet constituant l'anode, le traitement thermique principal a été effectué sous argon. Un pré-traitement de déliantage a été réalisé sous air à 280°C pendant 30 minutes afin d'éliminer les composants organiques de l'encre. Cette température a été choisie inférieure à 300°C afin d'éviter la réoxydation de nickel se produisant sous air à partir de 300°C.

La cellule, quelle que soit la nature de la cathode déposée, est ensuite traitée thermiquement à 1100°C pendant 2 heures sous flux d'argon dans un four tubulaire horizontal préalablement mis sous vide afin d'éviter toute présence résiduelle d'oxygène. La montée en température est ajustée à 3°C.min⁻¹.

2.3. Dépôt de la grille d'or

La grille d'or a été déposée par sérigraphie également ; elle permet le collectage du courant sur la cathode qui ne présente pas une conductivité électrique suffisante. De plus, l'appui

mécanique au sein du porte-échantillon du banc de test n'est pas suffisant pour permettre un collectage efficace du courant.

L'encre utilisée est une encre commerciale ESL 8880H. Elle est déposée en une couche de 10 mm de diamètre sur la surface de la cathode.

De la même façon que pour la couche de cathode, la grille d'or est préalablement traitée à 280°C pendant 30 minutes afin d'éliminer les composés organiques de l'encre. Le traitement thermique final est réalisé sous argon à 900°C pendant 2 heures.

3. Microstructure de la cellule complète

Une photographie d'une cellule complète et sa microstructure complète (sans la grille d'or) sont représentées en figure 3-20.

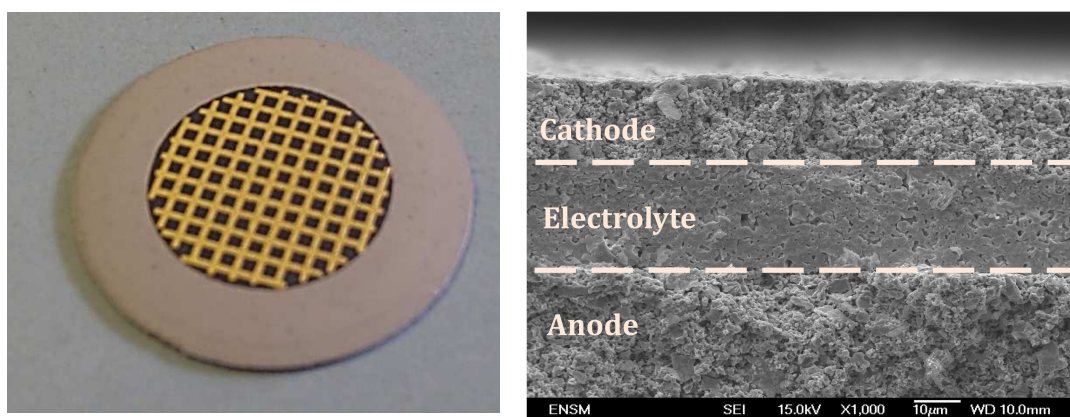


Figure 3-20. Photographie d'une cellule complète à gauche, microstructure d'une cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO

La cellule type qui sera utilisée par la suite se compose d'une anode de 400 à 450 μm d'épaisseur, surmontée d'une couche d'électrolyte dont l'épaisseur varie entre 20 et 40 μm et d'une couche de cathode de 20 à 25 μm d'épaisseur.

3.1. L'anode

L'anode présente une distribution homogène du nickel et du cérium sur toute son épaisseur ; une cartographie réalisée sur une épaisseur d'environ 100 μm est présentée en figure 3-21.

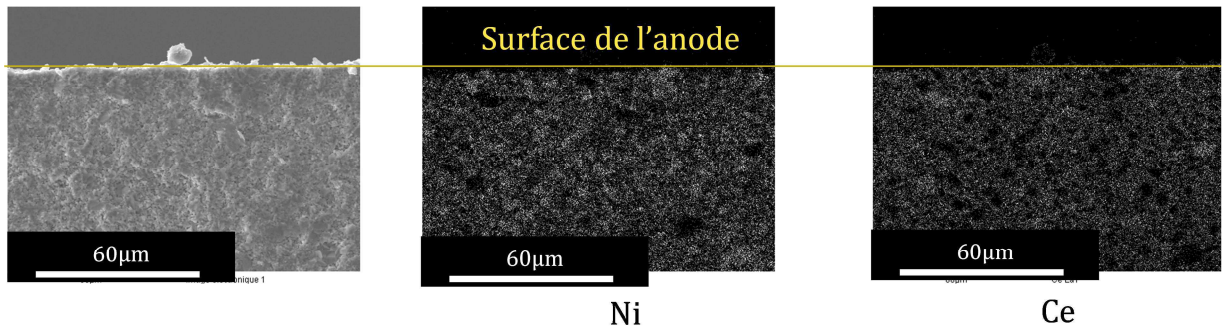


Figure 3-21. Cartographie d'une anode NiO-CGO

Les microstructures de l'anode avant et après réduction sont présentées en figure 3-22.

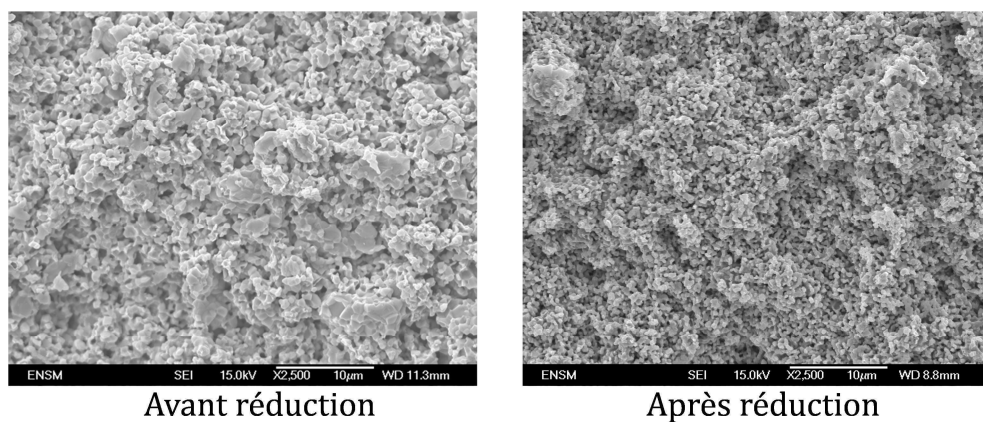


Figure 3-22. Comparaison des anodes avant et après réduction sous 6% de H₂

Une augmentation de la porosité est visible sur ces micrographies, elle est due à une diminution de la taille des grains lors de la réduction du NiO en Ni. En effet, le coefficient de Pilling-Bedworth R (Equation 3-1) est égal à 1,52 dans le cas de l'oxyde de nickel, ce qui signifie qu'un grain de nickel représente 66 % du volume d'un grain d'oxyde de nickel.

Equation 3-1.
$$R = \frac{V_{NiO}}{V_{Ni}}$$

Avec V_{NiO} et V_{Ni} , les volumes molaires de l'oxyde de nickel et du nickel.

Le taux de porosité de l'anode mesuré à l'aide du logiciel ImageJ sur une dizaine d'images a été estimé à $23 \pm 2\%$.

3.2. L'électrolyte

Les trois épaisseurs d'électrolyte exposées en partie 1.4.4 et présentées en figure 3-15 et 3-16 seront étudiées par la suite. Chaque cellule sera constituée d'un même matériau de cathode (LSCF) et elles porteront les noms CGO-20, CGO-30 et CGO-40.

Les taux de porosité de l'électrolyte sont de 8, 10 et 12% pour CGO-40, CGO-30 et CGO-20, respectivement et restent encore éloignés de la valeur théorique, d'autres modifications du traitement thermique peuvent être cependant envisagées.

La vitesse de montée après le déliantage n'a pas été modifiée dans cette étude, elle est pourtant un paramètre important du frittage. De plus, les résultats précédents ont montré qu'avec la densification de l'électrolyte l'anode se densifiait également, ainsi pour obtenir une bonne densité de l'électrolyte couplée à une porosité adéquate de l'anode, l'ajout de porogènes peut être envisagé.

La sérigraphie a été choisie comme technique de dépôt dans cette étude notamment pour sa disponibilité au sein des laboratoires et sa facilité d'industrialisation. D'autres techniques comme le dépôt par co-pressage anode-électrolyte [74], le dépôt par pulvérisation suivi d'un co-pressage [126], le dépôt par dip-coating [92], le dépôt en phase vapeur par flux d'électrons (e-beam vapor deposition) [127], ou encore la pulvérisation plasma (atmospheric plasma spraying) [128] pourraient être plus efficaces pour l'obtention d'un électrolyte dense. Une autre possibilité pour étanchéifier l'électrolyte si la densité théorique ne peut être atteinte serait de déposer une couche barrière de CGO dense par un procédé sol-gel [129] ou par ESD (Electrostatic Spray Deposition) [130].

3.3. La cathode

Les microstructures des deux matériaux de cathode déposés selon le protocole développé en partie 2.2 sont présentées en figure 3-23.

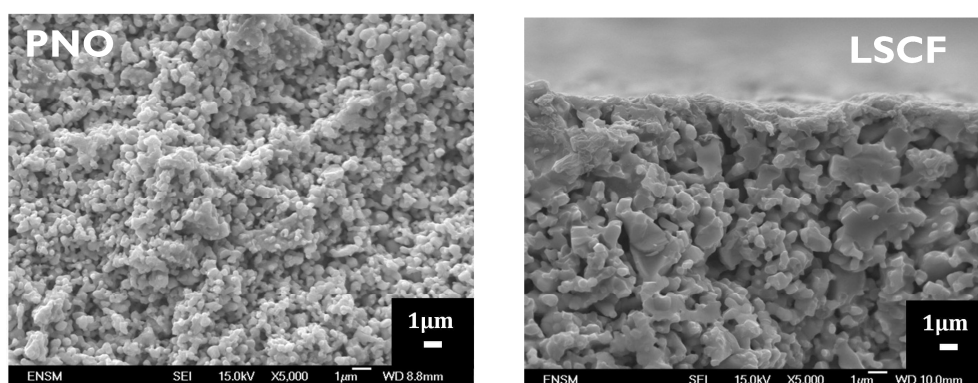


Figure 3-23. Microstructures des deux matériaux de cathode étudiés, à gauche : PNO et à droite : LSCF.

Il est notamment visible sur ces micrographies que la cathode à base de PNO présente une microstructure plus fine que la cathode à base de LSCF.

Dans le chapitre suivant, les deux matériaux de cathode seront étudiés sous mélange de gaz pour évaluer leurs performances électriques. L'épaisseur de l'électrolyte de ces cellules a été fixée à 20 μm .

4. Passage à l'échelle du stack

Le passage à l'échelle supérieure a nécessité l'élaboration de cellules de plus grandes dimensions. Dans le cas présenté ici, des cellules carrées de format final 5x5 cm^2 ont été préparées. Les étapes d'élaboration sont les mêmes que celles exposées dans les paragraphes précédents mais ont été adaptées pour ces cellules de format différent.

Le choix s'est porté sur l'élaboration de cellules possédant trois couches d'électrolyte. En effet, le passage à de plus grandes dimensions des cellules de cinq et sept couches d'électrolyte s'est révélé complexe, ces cellules ayant une plus forte tendance à se courber lors des traitements thermiques à mesure que l'électrolyte s'épaissit.

4.1. Elaboration de la demi-cellule anode-électrolyte

4.1.1. Mise en forme de la demi-cellule

L'anode a été découpée dans des bandes préalablement coulées de la même façon que pour les cellules circulaires. Le banc de test développé pour l'étude en stack pouvant accueillir des cellules carrées de 5x5 cm^2 , les anodes ont été dimensionnées de façon à obtenir ce format après traitement thermique. Le retrait après co-frittage d'une cellule carrée étant d'environ 17 %, des carrés de 5,95x5,95 cm^2 ont été découpés au laser dans la bande crue. Trois couches d'électrolyte ont ensuite été sérigraphiées sur la surface en suivant le même protocole qu'à l'échelle inférieure.

4.1.2. Traitement thermique

Le co-frittage de la demi-cellule a été réalisé suivant le protocole déterminé précédemment (figure 3-6), pendant 6 heures à 1400°C après une première étape de déliantage à 600°C. Une masse de 1,5 g.cm^{-2} a été appliquée sur les cellules afin de maintenir leur planéité, cependant des effets de fluage ont été notés sur les bords des cellules carrées les déformant au niveau des angles.

Après cette étape, les dimensions de la cellule obtenue sont de $5,0 \pm 0,1 \times 5,0 \pm 0,1 \text{ cm}^2$.

4.1.3. Réduction

La demi-cellule est ensuite réduite par 6% d'hydrogène dans l'azote. Dans le cas des cellules carrées, étant donné la surface plus importante et donc le volume plus important de l'anode, le protocole élaboré précédemment n'était pas adapté pour réduire suffisamment l'oxyde de nickel.

Pour améliorer le protocole de réduction, la durée de traitement a été augmentée ainsi que la température de réduction, en s'assurant que la couche d'électrolyte ne présentait pas de conduction électrique en surface dans ces conditions. La réduction des demi-cellules a donc été réalisée à 700°C sous 6% d'hydrogène et pendant une durée de 8 heures. Les cellules obtenues présentent une conduction en surface côté anodique tout comme les cellules circulaires élaborées précédemment.

Après réduction, les cellules pourtant planes à l'origine, présentent une courbure due à la contrainte créée par la réduction de l'oxyde de nickel en nickel, les grains de nickel présentant en effet un volume inférieur à celui des grains d'oxyde de nickel.

4.2. Elaboration de la cathode

4.2.1. Dépôt de la cathode

Une même encre a été utilisée, déposée en couches de format carré 4,5x4,5 cm² à la surface de la demi-cellule. Cependant, étant donné la relative planéité des demi-cellules obtenues après réduction et la surface importante du motif à imprimer, cette étape a été plus délicate et des adaptations ont été nécessaires.

La racle a été déplacée manuellement afin de permettre un meilleur contrôle de la force appliquée et d'éviter la casse des demi-cellules, et également pour permettre une impression de toute la surface de la cathode.

Deux couches ont été déposées à la surface de la demi-cellule. Entre chaque couche, une étape de séchage dans une étuve à 100°C a été appliquée aux demi-cellules.

4.2.2. Traitement thermique

Les demi-cellules ont ensuite subi un déliantage à 280°C pendant 30 minutes sous air pour éviter leur réoxydation.

Puis, de la même façon que pour la réduction, le traitement thermique de la cathode a été modifié : dans ce cas, seule la durée de traitement a été rallongée à 4 heures à 1100°C sous flux d'argon, dans un four préalablement mis sous vide.

Dans ce cas, il n'y a pas eu de dépôt d'un collecteur de courant, la force appliquée sur les grilles d'or dans le banc de test de stack étant jugée suffisante pour permettre un bon collectage sans l'utilisation de grilles sérigraphiées.

4.3. Microstructure de la cellule complète

Une cellule typique obtenue après toutes ces étapes d'élaboration et sa microstructure sont illustrées en figure 3-24. Une quinzaine de cellules ont pu être mises en forme.

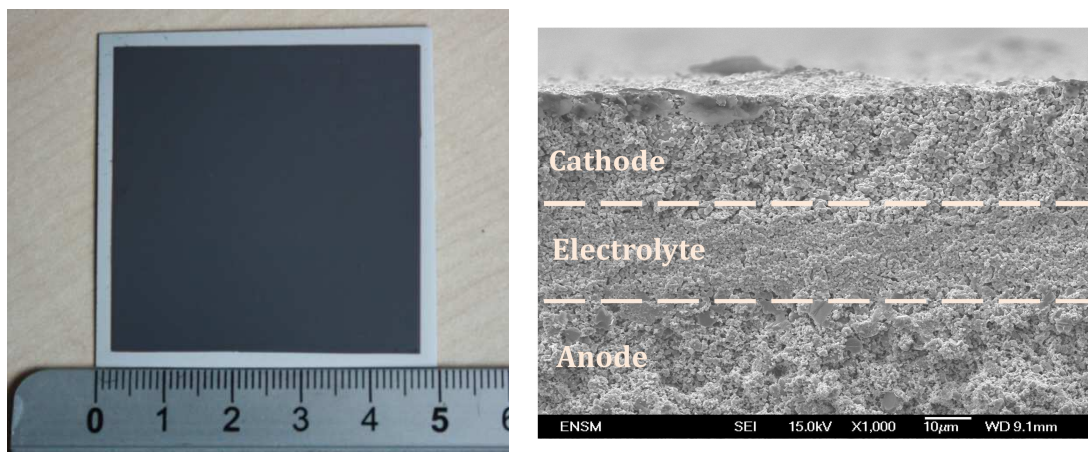


Figure 3-24. Photographie d'une cellule carrée 5x5 cm² à gauche et sa microstructure à droite

L'épaisseur finale de l'électrolyte obtenue est de $17 \pm 1 \mu\text{m}$. Aucune mesure du taux de porosité n'a été réalisée, il semble néanmoins supérieur à celui obtenu pour des cellules de dimensions inférieures. Ces différences d'épaisseur et de porosité sont probablement dues au changement d'échelle.

L'épaisseur de la cathode est, pour la cellule illustrée en figure 3-24, de $29 \pm 1 \mu\text{m}$. Une augmentation d'épaisseur est notable par rapport aux cellules circulaires et serait probablement issue de la méthode de dépôt par sérigraphie employée dans ce cas de figure. En effet, la racle a été déplacée manuellement sans contrôle de la charge appliquée.

5. Conclusions de l'étape de mise en forme des cellules

L'étape de mise en forme des cellules a été réalisée en collaboration entre les deux centres impliqués dans le projet. Elle s'est composée du coulage en bande de l'anode constituée de 60% en masse de NiO et de 40% en masse de CGO. Après coulage, séchage et découpe de la bande, l'électrolyte a été déposé par sérigraphie sur l'anode crue. En couche fine, le matériau CGO est difficile à densifier, et différents paramètres ont été modifiés dans le but d'améliorer la densification de la couche d'électrolyte.

Ainsi, la taille de grain, le taux de charge de l'encre de CGO et le traitement thermique ont été modifiés afin d'analyser leur influence et de déterminer un protocole adéquat. La poudre présentant une granulométrie plus fine bien que plus facile à fritter en compact n'a pas présenté le meilleur comportement lors d'un frittage en couche. En outre, il a été observé que la couche d'anode imposait son retrait durant le frittage : la poudre CGO-FCM ayant un retrait au frittage le plus proche de celui de l'anode, a donc été conservée.

De plus, la densification totale de l'électrolyte n'a pu être atteinte sans une densification simultanée de l'anode, l'électrolyte obtenu par le protocole le plus adapté conserve donc toujours une certaine porosité de l'ordre de 12%.

L'influence de l'épaisseur de la couche d'électrolyte a également été étudiée. En augmentant de 20 à 40 μm cette couche d'électrolyte, une amélioration de la densification a été notée.

La réduction de cette demi-cellule a été réalisée *ex-situ* en se basant sur des études thermogravimétriques ; ainsi, un protocole de 4 heures à 650°C sous 6% d'hydrogène a été mis en place et validé. Etant donné que la réduction de la cellule a été réalisée avant le dépôt de la cathode, il a fallu faire preuve de précautions lors des traitements thermiques de la cathode et du collecteur de courant qui ont été faits tous deux sous argon après un déliantage sous air.

La cellule complète obtenue a une épaisseur de 450 à 500 μm se décomposant en une anode de 400 à 450 μm , un électrolyte de 20 à 40 μm et une cathode de 20 à 25 μm .

Les étapes d'élaboration des cellules ont été reproduites pour la mise en forme de cellules 5x5 cm^2 . Les dimensions étant cependant plus importantes, il a été nécessaire de procéder à quelques modifications notamment sur le protocole de sérigraphie et l'étape de réduction.

L'étude de ces cellules selon leurs performances électriques et leur capacité à la dépollution dans le mélange gazeux de l'étude sera exposée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4 - Etude de cellules complètes et de stack

Ce chapitre traite en premier lieu de l'étude des cellules circulaires de diamètre final 18 mm dont le protocole de mise en forme est décrit dans le chapitre 3.

Le montage expérimental est tout d'abord décrit en partie 1 puis les trois mélanges gazeux définis au chapitre 2 qui ont été utilisés pour l'étude de la pile Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO sont comparés dans la partie 2.1 de ce chapitre. En partie 2.2, les deux matériaux de cathode sélectionnés à l'issue du chapitre 2, LSCF et PNO, sont comparés en fonctionnement en pile complète. Puis, l'influence de l'épaisseur de l'électrolyte sur les performances de la cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO est décrite en partie 3.

Pour chaque étude, les performances électriques des cellules ont été évaluées ainsi que leur capacité à convertir les hydrocarbures contenus dans le gaz de synthèse en électricité et à réduire les émissions d'hydrocarbures dans l'atmosphère.

La dernière partie de ce chapitre est entièrement consacrée à l'étude des cellules carrées 5x5 cm² élaborées au chapitre 3 en commençant par une description du banc mis en place au CEA en partie 4.1. Une étude préliminaire sur monocellule en partie 4.2, suivie de tests en stack de deux cellules en partie 4.3 sont développés.

1. Etude de monocellules : partie expérimentale

1.1. Description du banc de test

Le banc de test utilisé pour l'étude de piles complètes est similaire à celui qui a été utilisé dans le chapitre 2 pour les études catalytiques. Les principales différences résident dans le four utilisé et dans le passage de fils d'or reliés à l'appareil de mesures électriques. Le montage global utilisé pour les études de piles complètes est illustré en figure 4-1.

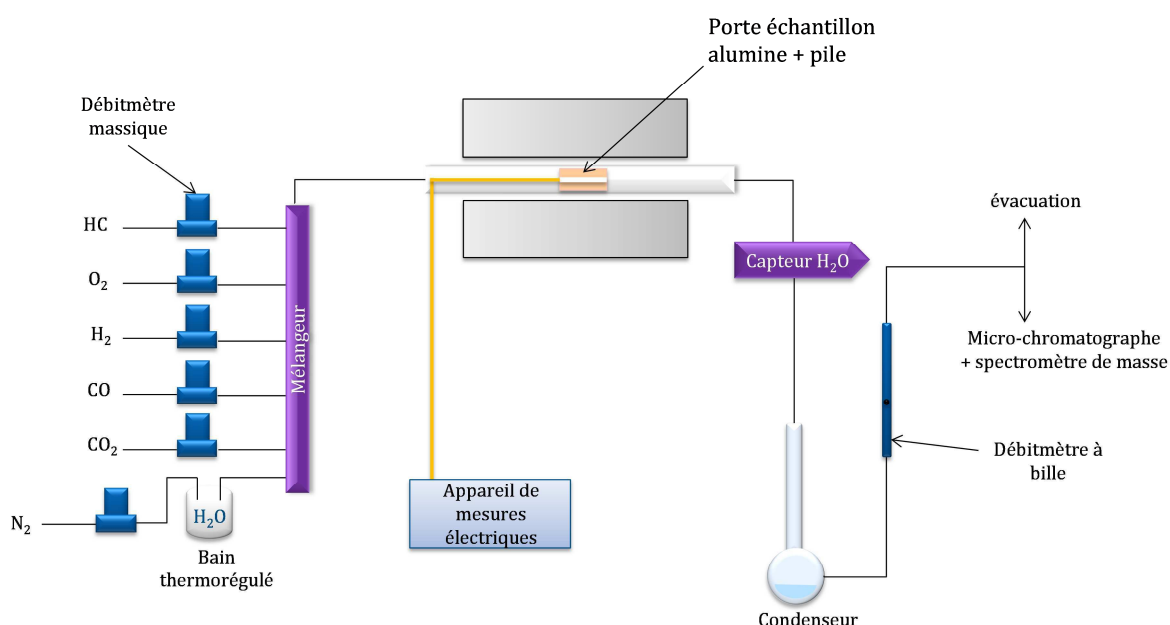


Figure 4-1. Montage expérimental utilisé pour l'étude de pile complète dans le mélange gazeux représentatif des conditions en sortie de moteur

La génération du mélange de gaz utilise le même montage que pour le banc de test d'étude catalytique. Six débitmètres permettent l'arrivée des gaz provenant des bouteilles en amont jusqu'au mélangeur. L'eau est générée par bullage de l'azote dans un bain thermostaté à une température définie selon l'équation de Rankine (Equation 4-1).

Equation 4-1.
$$\ln(p_{sat}) = 13.7 - \frac{5120}{T}$$

Le mélange de gaz circule ensuite vers un four tubulaire horizontal constitué d'un tube en quartz de 42,5 mm de diamètre intérieur. Afin d'améliorer le taux d'utilisation des gaz en les confinant dans un volume réduit par rapport au volume du tube du four, un porte-échantillon fermé a été élaboré au sein de l'Ecole des Mines, les gaz y sont directement amenés par un tube en alumine de 6 mm de diamètre intérieur.

Représenté en figure 4-2, il est constitué de deux blocs d'alumine dense creusés d'un cylindre de 22,5 mm de diamètre et de 4,5 mm de profondeur permettant de diminuer le volume mort autour de la cellule. Deux vis en alumine, en vert sur le schéma, servent à joindre les deux blocs.

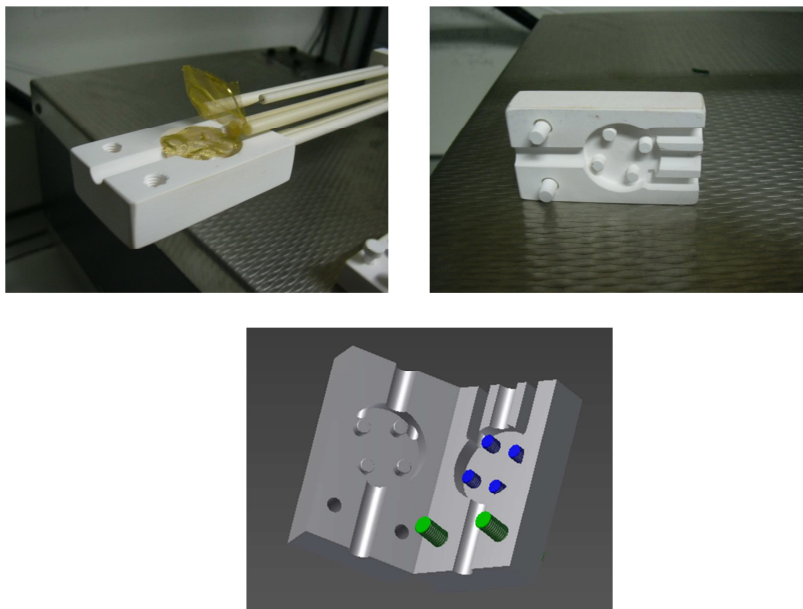


Figure 4-2. Porte-échantillon en alumine utilisé pour les études de monocellule

Deux grilles d'or de 82x82 fils/pouces (diamètre de fil : 60 μ m) servant de collecteurs de courant sont incorporées dans chaque bloc, elles sont reliées à l'appareil de mesures électrique et électrochimique par des fils d'or de 0,5 mm de diamètre. Quatre plots d'alumine sont implantés dans la partie du bas, ils permettent le contact de la grille d'or avec la cellule. Dans la partie haute, quatre vis en alumine placées symétriquement aux plots du bas permettent un meilleur appui de la grille d'or sur l'électrode du haut. Deux thermocouples sont implantés dans la masse de chaque bloc d'alumine et permettent de mesurer la température pour chaque électrode.

Les mesures électrique et électrochimique permettent d'évaluer les performances électriques de la cellule et de comprendre les différents phénomènes se produisant au sein de la cellule. L'appareillage utilisé est un VersaSTAT3 de la société Princeton Applied Research, il fait usage de galvanostat, de potentiostat et d'appareil de mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance complexe. Il est piloté par ordinateur *via* l'interface Versastudio.

Après condensation de l'eau contenue dans le mélange et contrôle du débit en sortie, la composition du mélange de gaz est quantifiée par le chromatographe en phase gazeuse (SRA Instruments microGC3000). Dans ce cas, le chromatographe a principalement permis de rendre

compte de l'évolution du mélange gazeux en sortie de test lorsque la cellule est en circuit ouvert et ainsi d'évaluer l'efficacité de la cellule pour réduire la teneur en hydrocarbures.

1.2. Protocole de mesure

Un même protocole a été utilisé pour toutes les études présentées dans les parties 2 et 3 de ce chapitre. En premier lieu, une montée en température de la cellule jusqu'à 600°C sous azote (10 L.h⁻¹) est programmée pour éviter toute réoxydation de l'anode.

Dès que le palier de température est atteint, la cellule est soumise à un débit d'azote qui correspond au débit d'azote du mélange étudié (environ 37 L.h⁻¹ pour $R=0,21$, 40 L.h⁻¹ pour $R=0,44$ et 42 L.h⁻¹ pour $R=0,67$). L'azote circule pendant deux minutes durant lesquelles l'eau est introduite par bullage dans le bain thermorégulé à 25°C.

Le mélange gazeux est ensuite introduit à un débit de 60 L.h⁻¹ et la tension délivrée en circuit ouvert est suivie par ordinateur sur le logiciel Versastudio. Les compositions expérimentales des mélanges de gaz utilisés caractérisés par leur rapport $R=HC/O_2$ ont été mesurées à 20°C et sont exposées dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1. Compositions expérimentales des mélanges de gaz utilisés dans cette étude. Les rapports $R=HC/O_2$ sont les R théoriques

R	HC (%)	CO (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
0,21	0,098±0,003	0,46±0,02	0,47±0,01	0,47±0,01	5,03±0,02	1,80±0,02	Complément
0,44	-	-	-	0,22±0,01	-	-	-
0,67	-	-	-	0,12±0,01	-	-	-

Après stabilisation de la tension en circuit ouvert, les analyses électrique, électrochimique et chromatographique sont initiées.

Le protocole est le même pour chaque palier et les températures étudiées décroissent par pas de 50°C. Le protocole complet est illustré en figure 4-3.

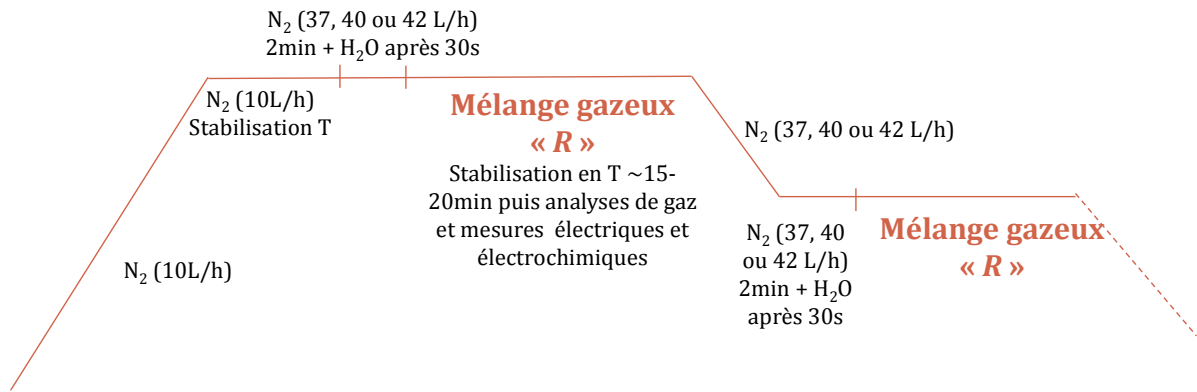


Figure 4-3. Protocole d'étude des cellules complètes avec les paliers en température et l'atmosphère gazeuse associée.

Mesures électriques

La tension E se mesure en faisant débiter le courant électrique à travers une résistance externe R variant entre $+\infty$ (circuit ouvert) et 0 (court-circuit) simulée par un générateur de courant (galvanostat). Les densités de puissance correspondant sont calculées selon l'équation 4-2.

Equation 4-2.
$$P = R \times i^2 = E(i) \times i$$

Avec $E(i)$ la tension mesurée pour une densité de courant i .

Les mesures électriques ont été réalisées en mode quatre fils : le courant circule par deux fils et la tension est mesurée par les deux autres. Tous ces fils sont reliés aux grilles d'or ancrées dans le porte-échantillon.

Le taux d'utilisation du combustible par la cellule a pu être déterminé selon la formule de l'efficacité faradique ε_f en équation 4-3.

Equation 4-3.
$$\varepsilon_f = \frac{I}{I_{th}}$$

Avec I , le courant débité par la cellule et I_{th} , le courant maximal théorique dans le cas idéal où tous les réactifs initialement présents seraient consommés.

Pour effectuer ce calcul, les quatre types de combustible présents dans la composition de gaz ont été considérés : l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le propane et le propène. Les réactions d'oxydation électrochimique totale de ces gaz (1), (2), (3) et (4) ainsi que leur fraction volumique initiale dans la composition choisie pour l'étude (tableau 4-1) ont été prises en compte pour calculer l'intensité théorique I_{th} selon l'équation 4-4. Compte-tenu que seule l'anode permet l'utilisation du combustible pour produire de l'électricité, nous avons considéré le cas idéal pour lequel le débit se sépare en deux parties égales entre les deux électrodes.

- (1) $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
- (2) $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$
- (3) $\text{C}_3\text{H}_8 + 10 \text{O}^{2-} \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2 + 20 \text{e}^-$
- (4) $\text{C}_3\text{H}_6 + 9 \text{O}^{2-} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2 + 18 \text{e}^-$

Equation 4-4.
$$I_{th} = \sum zF \frac{dn(\text{combustible})}{dt}$$

Avec z le nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique considérée, F la constante de Faraday et $dn(\text{combustible})/dt$ le débit molaire initial du combustible considéré.

Mesures électrochimiques

L'étude de la résistance spécifique de surface de la cellule complète l'analyse du comportement électrique de la cellule. Appelée ASR pour Area Specific Resistance, elle est composée de la résistance ohmique R_{ohmique} (résistance de l'électrolyte $R_{\text{électrolyte}}$, résistances des électrodes $R_{\text{électrodes}}$ et résistance liée au collectage de courant R_{contact}) et des résistances résultant des divers phénomènes se produisant aux électrodes : $R_{\text{pol, électrochimique}}$, la résistance de polarisation provenant des processus électrochimiques aux électrodes, $R_{\text{pol, diffusion}}$, la contribution liée à la diffusion de gaz et $R_{\text{pol, conversion}}$, la contribution liée à la conversion de gaz (Equation 4-5) :

Equation 4-5.
$$ASR = R_{\text{électrolyte}} + R_{\text{électrodes}} + R_{\text{contact}} + R_{\text{pol, électrochimique}} + R_{\text{pol, diffusion}} + R_{\text{pol, conversion}}$$

Pour déterminer la résistance de la cellule, des mesures d'impédance sont généralement réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Cette technique consiste à appliquer une tension électrique sinusoïdale de fréquence f telle que $E = E_0 \exp(i\omega t)$ et à mesurer le courant I en résultant avec un déphasage φ , $I = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$. L'impédance électrique, qui s'exprime $Z(\omega)$, peut ainsi être déterminée en faisant varier la fréquence d'entrée f liée à la pulsation ω par $f = 2\pi/\omega$. La formule de l'impédance est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée $E(\omega)$ sur le courant résultant $I(\omega)$, $Z(\omega) = E(\omega)/I(\omega)$. Elle peut être représentée dans le plan complexe (Z' , Z'') par ses coordonnées cartésiennes : $Z(\omega) = Z' + i Z''$.

Cette représentation appelée diagramme de Nyquist est divisée en plusieurs arcs de cercles correspondant aux divers phénomènes se produisant au sein de la cellule et exprimés dans l'équation 4-5.

Dans cette étude, les mesures électrochimiques ont été réalisées en palier isotherme et en circuit ouvert pour une fréquence variant entre 100 kHz et 0,1 Hz pour une amplitude de 20 mV.

Analyses par chromatographie en phase gazeuse

Les analyses de gaz par le chromatographe en phase gazeuse permettent un suivi de l'évolution de la composition gazeuse en sortie du banc de test. Pour l'application visée de diminution des émissions de HC, ces analyses permettent également de quantifier la diminution de la fraction volumique d'hydrocarbures quantifiés conjointement. Pour ce faire, le taux de conversion des HC a été calculé selon l'équation 4-6.

$$\text{Equation 4-6.} \quad \chi = \frac{(HC_{\text{entrant}} - HC_{\text{sortant}}) \times 100}{HC_{\text{entrant}}}$$

Avec χ le taux de conversion des hydrocarbures, HC_{entrant} et HC_{sortant} les concentrations volumiques d'entrée et sortie des hydrocarbures.

2. Etude de monocellules : influence de $R=HC/O_2$ et du matériau de cathode

2.1. Influence de la composition du mélange de gaz sur une pile Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO

Pour cette étude, un seul matériau de cathode a été considéré, le plus étudié et le plus stable des deux matériaux sélectionnés : LSCF. Les trois mélanges de gaz ont été utilisés pour une cellule du type Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO élaborée selon les protocoles décrits au chapitre 3. Les performances en termes de production d'électricité et de diminution des émissions polluantes ont été évaluées et comparées en fonction du rapport $R=HC/O_2$.

Malgré la faible stabilité du mélange $R=0,67$ identifiée au chapitre 2, une étude de pile a tout de même été menée, les températures n'ayant pas excédé 550°C dans ce cas. Les performances obtenues se sont révélées relativement faibles, ne dépassant pas 2,5 mW.cm⁻² à 450°C. Ce test a corroboré les observations faites lors de l'étude de la stabilité du mélange en chapitre 2. Une observation de l'anode par microscopie électronique à balayage présentée en figure 4-4 a mis en évidence la présence de filaments et de nodules qui ont été attribués à des particules de carbone [113]. Un fort dépôt de carbone a effectivement eu lieu, catalysé par le nickel. Le carbone était également visible à l'œil nu sur la cellule *via* de grosses particules détachables en bordure de cellule.

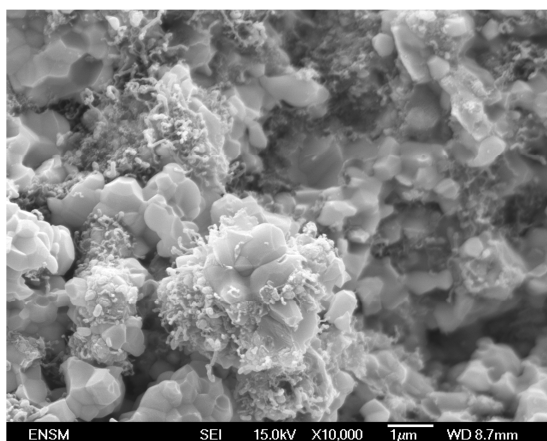


Figure 4-4. Micrographie de l'anode Ni-CGO après une étude de pile sous un mélange $R=0,67$

En bloquant les sites actifs du nickel, le dépôt de carbone entraîne une diminution de la conversion des gaz par l'anode et donc une augmentation de la résistance spécifique de surface de la cellule.

Ces résultats confirment que ce mélange de gaz n'est pas adapté pour l'étude de pile. Les deux autres rapports R sont étudiés dans la suite de ce chapitre.

2.1.1. Mesures électriques et électrochimiques

Courbes de polarisation sous les 2 rapports R

Les courbes de polarisation et de densité de puissance pour une pile Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO étudiée sous les rapports $R=0,21$ et $R=0,44$ sont présentées en figure 4-5.

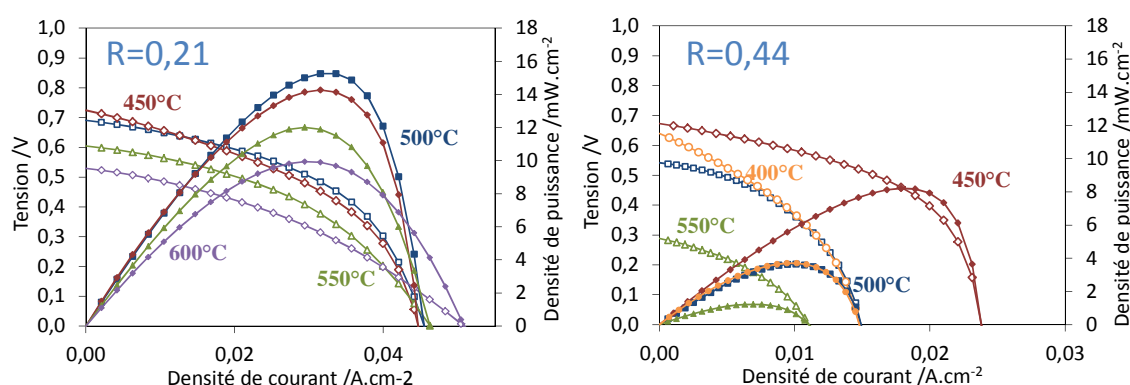


Figure 4-5. Courbes de polarisation et densité de puissance d'une pile Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO sous un mélange $R=0,21$, à gauche, et sous un mélange $R=0,44$, à droite

Globalement, les densités de puissance atteintes sont relativement faibles comparées aux densités couramment trouvées dans la littérature en configuration monochambre [73], [74] ; plusieurs centaines de mW.cm^{-2} étant régulièrement atteints. La raison de cette différence de puissance est la forte dilution du mélange de notre étude, la fraction de combustible totale n'étant que de 1 % au maximum.

Soumise à un mélange $R=0,21$, la cellule atteint une tension en circuit ouvert maximale de 723 mV à 450°C et une densité de puissance maximale de $15,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour une température de 500°C .

Pour le rapport $R=0,44$, les performances obtenues sont inférieures à celles obtenues sous un rapport $R=0,21$ et atteignent au maximum 673 mV et $8,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour une température de 450°C . Les résultats des mesures électriques pour 600°C pour $R=0,44$ ne sont pas présentés sur cette figure, la tension en circuit ouvert étant trop faible pour réaliser une courbe de polarisation.

Une élévation de la résistance est visible pour des densités de courant élevées sur les deux graphiques, et est d'autant plus importante à mesure que la température diminue. En effet, sous forte polarisation, les réactions d'électrode deviennent cinétiquement contrôlées par le transport des espèces réactives ou produites dans l'anode, la couche la plus épaisse de la cellule

La quantité d'hydrogène dans le cas étudié ici est relativement faible (environ 0,5%) et pourrait expliquer les valeurs de courant final relativement basses observées expérimentalement.

Comparaison des tensions en circuit ouvert et des densités de puissance maximales

Les valeurs de la tension en circuit ouvert et de la densité de puissance maximale ont été déterminées pour toute la gamme de température à partir des courbes de la figure 4-5. Les évolutions de ces deux paramètres en fonction de la température pour les deux rapports R sont présentées et comparées en figure 4-6.

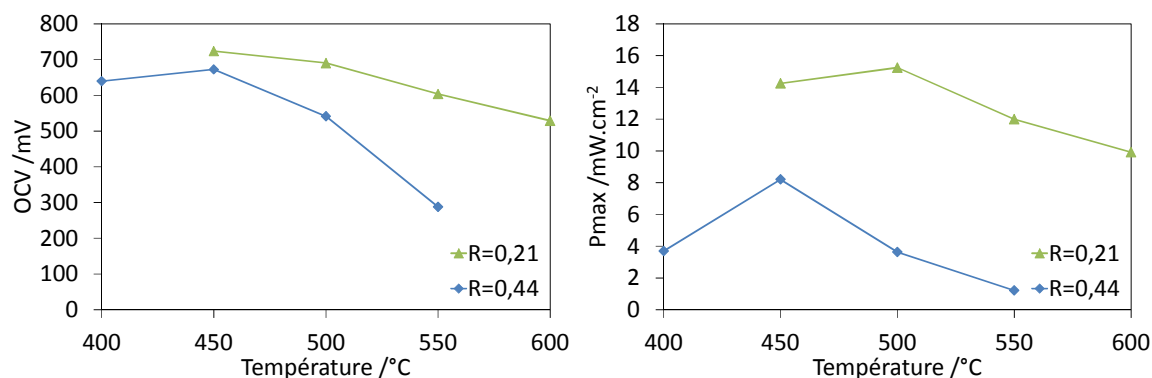


Figure 4-6. Evolutions de l'OCV, à gauche et de la densité de puissance maximale, à droite pour les deux rapports étudiés

Concernant la tension en circuit ouvert, la même tendance en fonction de la température est visible pour les deux rapports. Conformément à ce qui est régulièrement observé dans la littérature [48], la tension augmente lorsque la température diminue. Ceci est dû à une différence d'activité catalytique pour les réactions d'oxydation des HC entre les deux électrodes s'accroissant lorsque la température diminue comme il a été vu au chapitre 2.

La densité de puissance maximale suit une tendance similaire jusqu'à un maximum à 500°C pour R=0,21 et 450°C pour R=0,44.

Pour ces deux paramètres, les résultats obtenus sous le mélange R=0,21 sont supérieurs à ceux de la pile étudiée sous R=0,44.

Les faibles valeurs de l'OCV inférieures à 723 mV peuvent être attribuées à la porosité interconnectée de l'électrolyte, laissant ainsi diffuser l'hydrogène et/ou le monoxyde de carbone formés à l'anode vers la cathode [47].

Evaluation de la résistance spécifique de surface

Des mesures par spectroscopie d'impédance complexe ont été effectuées afin de déterminer l'ASR de la cellule et les contributions de l'électrolyte et des électrodes.

Un exemple de spectre d'impédance obtenu pour une cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO étudiée sous R=0,21 est présenté en figure 4-7.

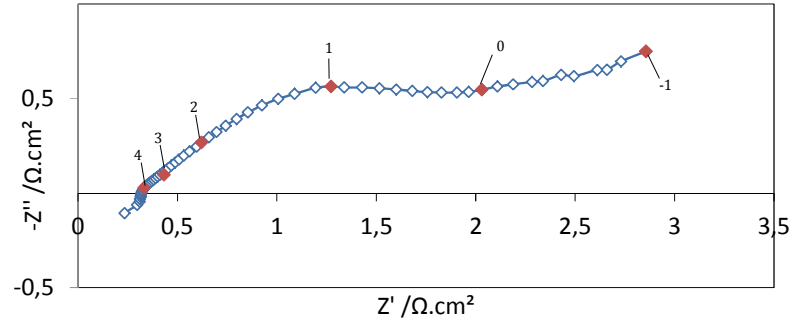


Figure 4-7. Spectre d'impédance de la cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO sous un mélange $R=0,21$ à 600°C

Par cette méthode, en pile complète, il est possible de déterminer la résistance ohmique de la cellule composée de la résistance de l'électrolyte, des résistances des matériaux d'électrodes et des résistances de contact ; elle est régulièrement approximée à la résistance de l'électrolyte si le collectage de courant est idéal et les résistances des électrodes négligées. Sa valeur est généralement mesurable à l'intersection du premier arc de cercle avec l'axe des abscisses.

Les études menées par Damien Rembelski [5] ont permis de déterminer que les phénomènes se produisant aux électrodes sont représentés par les arcs de cercle de fréquences inférieures à 1kHz et que la contribution de l'électrolyte CGO est visible pour des fréquences supérieures à 1kHz.

Dans le cas présent, l'intersection du premier arc de cercle avec l'axe des réels se situe à des fréquences de relaxation relativement élevées, supérieures à 10 kHz. De plus, même si cette intersection est considérée, cela mène à une résistance relativement élevée d'environ $0,3 \Omega.\text{cm}^2$ alors que la résistance théorique calculée selon l'équation 4-8 en considérant la valeur de conductivité σ de $2,5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C mentionnée par Steele [131] mène à une valeur de $0,09 \Omega.\text{cm}^2$ pour une épaisseur d'électrolyte de $22 \mu\text{m}$.

$$\text{Equation 4-8.} \quad R_{\text{électrolyte}} = \frac{1}{\sigma} l_{\text{électrolyte}}$$

Avec $l_{\text{électrolyte}}$ l'épaisseur de la couche d'électrolyte en cm.

Ce comportement a été également observé par Jasinski *et al.* [132] et peut être attribué à un collectage de courant insuffisant.

En outre, pour les plus basses fréquences, le dernier arc de cercle se prolonge et ne se termine pas dans notre gamme de mesure, rendant difficile la détermination de la résistance totale de la cellule. Des études en diminuant la fréquence de fin de la gamme de mesure jusqu'à 25 mHz n'ont pas permis d'atteindre la fin du demi-cercle. Une diffusion difficile des gaz au sein des électrodes (principalement l'anode) serait à l'origine de ce phénomène visible à faible

fréquence et pourrait être liée à la forte dilution des gaz combustibles dans la composition de l'étude.

Une interprétation des différents spectres obtenus ne sera donc pas possible compte tenu des différentes observations faites sur le diagramme de Nyquist de la figure 4-7.

La résistance de la cellule n'étant pas mesurable par spectroscopie d'impédance complexe, elle a donc été estimée à partir des courbes de polarisation réalisées sur les cellules en considérant la pente de la courbe $E=f(i)$ pour des densités de courant comprises entre 0 et $0,005 \text{ A.cm}^{-2}$. Toutefois, l'étude de l'ASR de la cellule par cette méthode ne permet pas de séparer les différentes contributions des phénomènes se produisant au sein de la cellule et ne mène qu'à une vision globale de son comportement résistif.

Son évolution en fonction de la température est présentée en figure 4-8.

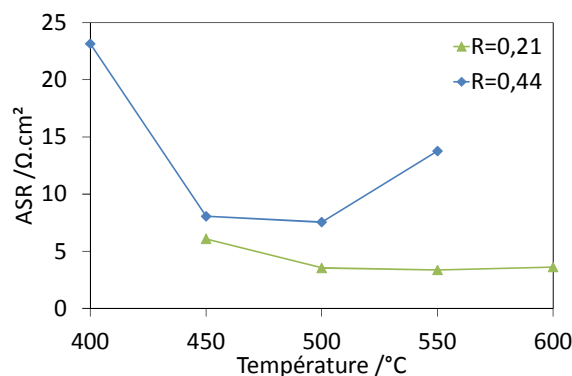


Figure 4-8. Evolution de la résistance spécifique de surface au voisinage de $i=0$ des cellules étudiées sous $R=0,21$ et $R=0,44$

Pour le rapport $R=0,21$, la résistance est à peu près constante à une valeur de $3,8 \text{ Ω.cm}^2$ entre 600 et 500°C puis augmente lorsque la température de la pile est portée à 450°C provoquant ainsi une diminution de la puissance délivrée même si la tension en circuit ouvert est plus élevée pour cette température.

La résistance de la pile étudiée sous $R=0,44$ est plus élevée sur toute la gamme de température et augmente fortement jusqu'à 23 Ω.cm^2 lorsque $T=400^\circ\text{C}$. A 550°C , la valeur obtenue pour $R=0,44$ est supérieure à celles obtenues à 450 et 500°C et ne suit pas la tendance selon laquelle la résistance diminue en augmentant la température. Cependant la valeur de la tension en circuit ouvert mesurée à cette température est très faible (287 mV) et l'ASR mesurée n'est probablement pas représentative.

Taux d'utilisation du combustible

Le taux d'utilisation du combustible a été évalué à partir des mesures électriques en utilisant l'équation 4-3 pour les deux mélanges. Son évolution en fonction de la température pour les deux rapports R est présentée en figure 4-9.

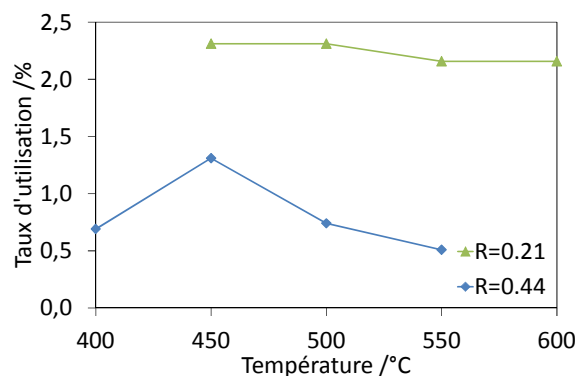


Figure 4-9. Evolution du taux d'utilisation du combustible pour les deux mélanges de gaz étudiés

La cellule étudiée sous le mélange $R=0,21$ présente un taux d'utilisation du combustible plus de deux fois supérieur à celui obtenu pour la cellule soumise au mélange $R=0,44$, mais n'atteint toutefois que 2,3 % au maximum.

Ces valeurs sont cohérentes avec les données de la littérature n'excédant pas 10 % en configuration monochambre. Dans le cas présent, le débit de gaz est élevé (60 L.h^{-1}), et en conséquence, la vitesse des gaz lorsqu'ils arrivent dans le porte-échantillon atteint $0,6 \text{ m.s}^{-1}$. De plus, la distribution de gaz n'est pas optimisée au sein du porte-échantillon, donc une grande partie du gaz circule sur la cellule sans être utilisée pour le fonctionnement.

2.1.2. Analyses de gaz et taux de conversion des HC

Des analyses de gaz ont été réalisées à chaque palier de température, lorsque la cellule était en circuit ouvert. Les fractions volumiques de gaz représentent donc la composition gazeuse modifiée par l'activité catalytique des différents composants de la cellule.

L'évolution des fractions volumiques des espèces du mélange gazeux en fonction de la température sont présentées en figure 4-10. Les valeurs pour chaque température représentent la moyenne de cinq mesures chromatographiques. L'analyse de l'évolution de la composition gazeuse permet de déterminer les réactions catalysées lorsque la cellule est soumise aux deux mélanges gazeux, de comprendre son comportement en circuit ouvert, et également d'évaluer son aptitude à diminuer les émissions d'hydrocarbures dans l'atmosphère.

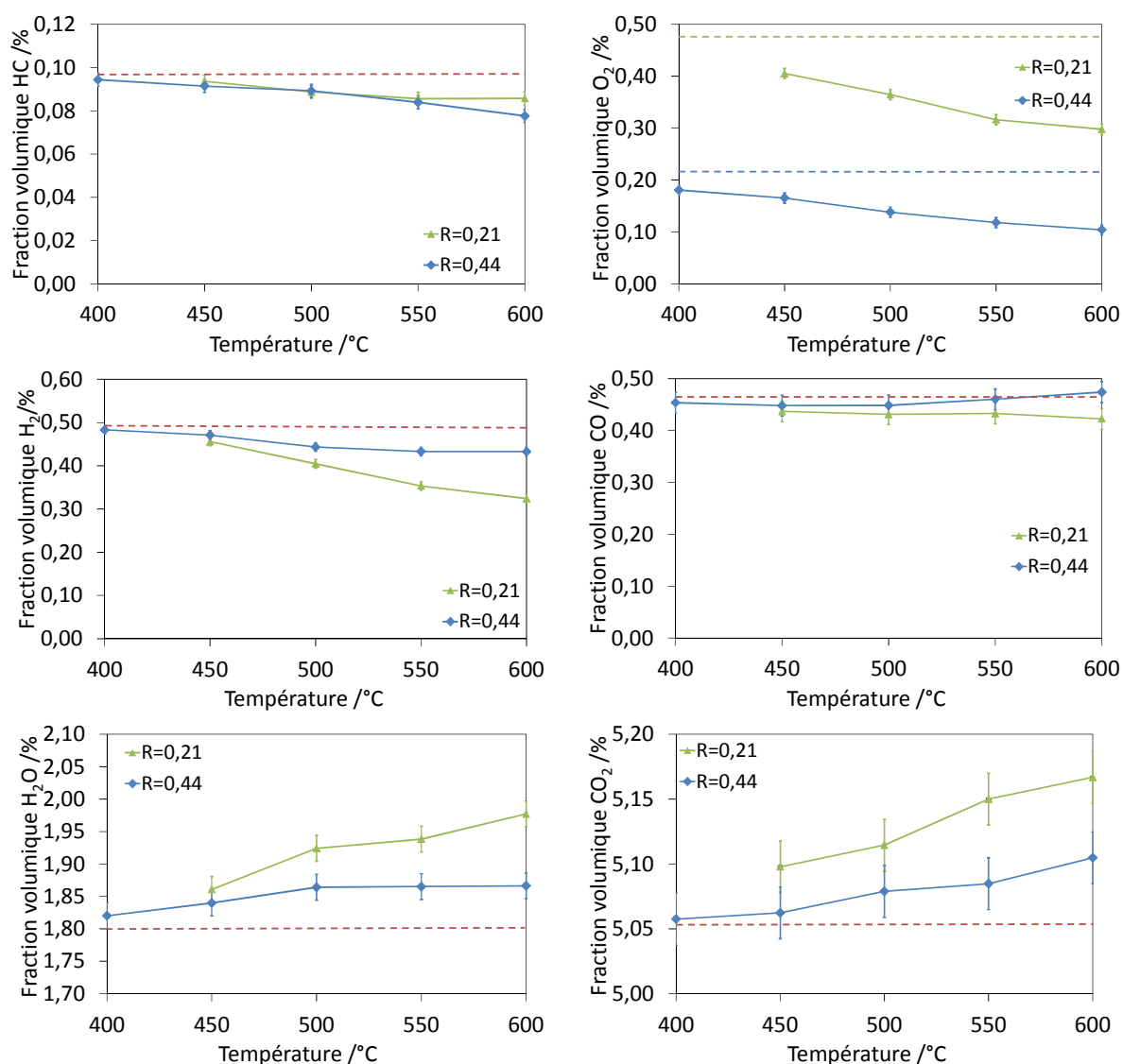
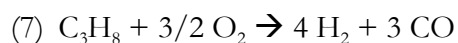
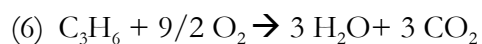
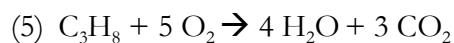
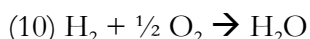
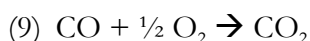
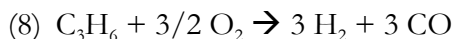


Figure 4-10. Evolution des fractions volumiques des gaz des mélanges gazeux en fonction de la température pour les deux rapports étudiés. Les lignes en pointillés représentent les quantités initiales des gaz considérés

Etude des réactions catalysées par la cellule sous R=0,21 et R=0,44

Selon le chapitre 2, les réactions susceptibles de se produire en pile complète sont les réactions d'oxydation (5) à (10).





- R=0,21

Les fractions volumiques de HC, O₂, H₂ et CO diminuent en augmentant la température et sont inférieures à leurs valeurs initiales de 450 à 600°C. Ces espèces sont donc consommées par les réactions d'oxydation des HC (5) à (8), d'oxydation du monoxyde de carbone (9) et d'oxydation de l'hydrogène (10). En parallèle, une augmentation des concentrations d'eau et de dioxyde de carbone est visible, ces espèces sont produites par les réactions (5), (6), (9) et (10). Les réactions d'oxydation totale (5), (6) et partielle (7), (8) des HC semblent être en compétition, aucune n'étant visiblement majoritaire par rapport aux autres.

- R=0,44

Entre 400 et 500°C, les fractions volumiques de HC, O₂, H₂ et CO diminuent et sont inférieures à leur valeur initiale, ce qui indique qu'elles sont consommées par les réactions d'oxydation des HC (5) à (8), d'oxydation du monoxyde de carbone (9) et d'oxydation de l'hydrogène (10). Les fractions volumiques d'eau et de dioxyde de carbone sont supérieures à leurs valeurs initiales, confirmant ainsi la catalyse des réactions d'oxydation totale des HC (5), (6), d'oxydation du monoxyde de carbone (9) et de l'hydrogène (10). Comme pour le mélange précédent, aucune réaction ne semble favorisée dans cette gamme de température.

A partir de 500°C, une modification de l'évolution des fractions volumiques est visible pour l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Les concentrations mesurées pour ces espèces tendent à augmenter vers leur valeur initiale, la dépassant même à 600°C pour le CO. Ces gaz sont donc produits par les réactions d'oxydation partielle des HC (7) et (8) qui deviennent prédominantes dans cette gamme de température. Les valeurs de concentrations d'eau et de dioxyde de carbone supérieures aux valeurs initiales indiquent que les réactions d'oxydation totale des HC (5), (6), d'oxydation du monoxyde de carbone (9) et de l'hydrogène (10) continuent à se produire.

Les évolutions des fractions volumiques de gaz concordent avec les observations réalisées sur l'activité catalytique du nickel sous les deux mélanges dans le chapitre 2. Ces travaux montraient en effet que les réactions d'oxydation (5) à (10) se produisent quel que soit le mélange, et que les réactions d'oxydation partielle des HC (7) et (8) sont majoritaires à haute température (>500°C) uniquement pour le rapport R=0,44.

Dans ce chapitre, l'anode étant la partie la plus active de la cellule et également la plus massive, il est logique que son activité catalytique soit prépondérante lors d'une étude en pile complète. La cathode, principalement active pour l'oxydation totale des HC, intervient de façon minoritaire dans la modification de la composition de gaz. De plus, le matériau de cathode étant dans ce cas un composite LSCF-CGO déposé en une couche de 25 µm d'épaisseur et de 11 mm de diamètre, son activité catalytique est encore réduite par rapport aux tests réalisés sur poudre.

Relation avec les mesures électriques

Les analyses de gaz peuvent être employées pour comprendre l'évolution de la tension en circuit ouvert illustrée en figure 4-6 ainsi que les différences entre les deux rapports.

Dans le cas présent, la tension en circuit ouvert la plus élevée est délivrée par la cellule étudiée sous un mélange R=0,21 à une température de 450°C. D'après les analyses de gaz de la figure 4-10, l'OCV obtenue dans ces conditions correspond au mélange contenant le plus d'oxygène.

En théorie, pour qu'une pile délivre la meilleure tension en circuit ouvert selon l'équation de Nernst (Equation 4-9), il faut une concentration maximale d'oxygène côté cathodique et minimale côté anodique.

Equation 4-9.
$$E = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{p_{O_2}^{cathode}}{p_{O_2}^{anode}}\right)$$

Dans le chapitre 2 en partie 3.2, l'étude de l'activité catalytique de LSCF a démontré que ce matériau présente, sous le mélange R=0,21, un taux de conversion de l'oxygène légèrement inférieur à celui obtenu sous un mélange R=0,44. La fraction volumique initiale de l'oxygène est plus élevée dans le mélange R=0,21, il est en outre moins consommé dans ces conditions, et ce d'autant plus que la température diminue. Par conséquent, sous un mélange R=0,21, il y a plus d'oxygène disponible à la cathode que pour le rapport R=0,44, ce qui pourrait expliquer la tension en circuit ouvert plus élevée dans ce cas.

De plus, les densités de puissance délivrées sont supposées être améliorées quand la quantité d'hydrogène présente dans le mélange augmente. Sur la figure 4-10, il est visible que la fraction volumique d'hydrogène est plus élevée lorsque la cellule est soumise à un mélange R=0,44. Les puissances délivrées devraient donc être supérieures sous ce mélange, or ce n'est pas le cas, ce qui signifie que la quantité d'hydrogène présente dans le mélange en circuit ouvert n'est pas un facteur prépondérant pour le fonctionnement de la cellule complète sous polarisation dans cette étude.

Le taux d'utilisation du combustible relativement faible calculé en partie 2.1.1 permettrait d'expliquer le fait que la quantité d'hydrogène présente dans le mélange n'ait pas d'influence sur les densités de puissances délivrées par la cellule. En effet, seule une petite quantité de l'hydrogène disponible est utilisée pour le fonctionnement de la cellule, la majeure partie circulant autour de la cellule trop rapidement pour pouvoir être impliquée dans les réactions électrochimiques.

Aptitude à la dépollution

Le taux de conversion des HC a été calculé pour chaque rapport R selon l'équation 4-6 ; l'évolution de ce taux en fonction de la température est présentée en figure 4-11.

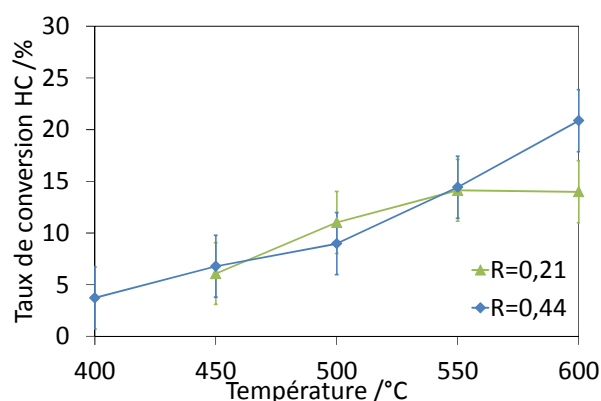


Figure 4-11. Evolution du taux de conversion des HC en fonction de la température pour les deux rapports R étudiés

Les taux de conversion sous les deux mélanges gazeux sont équivalents et augmentent pour une gamme de température comprise entre 450 et 550°C. Lorsque la température est égale à 600°C, le taux de conversion des hydrocarbures sous le mélange $R=0,21$ n'évolue plus tandis qu'il continue à augmenter pour une cellule soumise à un mélange $R=0,44$. Ce comportement est similaire à celui observé lors de l'étude catalytique du nickel dans le chapitre 2 en partie 4.4.

La cellule présente donc une aptitude à la dépollution équivalente dans les deux mélanges étudiés pour une gamme de température s'étendant de 450 à 550°C permettant ainsi une réduction de presque 15 ± 3 % de l'émission d'hydrocarbures. La cellule étudiée sous un rapport $R=0,44$ permet d'atteindre un maximum de 21 ± 3 % de conversion des HC imbrûlés à 600°C.

2.1.3. Observations des microstructures après test

Les cellules ont été observées au microscope électronique à balayage en coupe après test sous mélange gazeux, les anodes sont présentées en figure 4-12 pour chaque rapport.

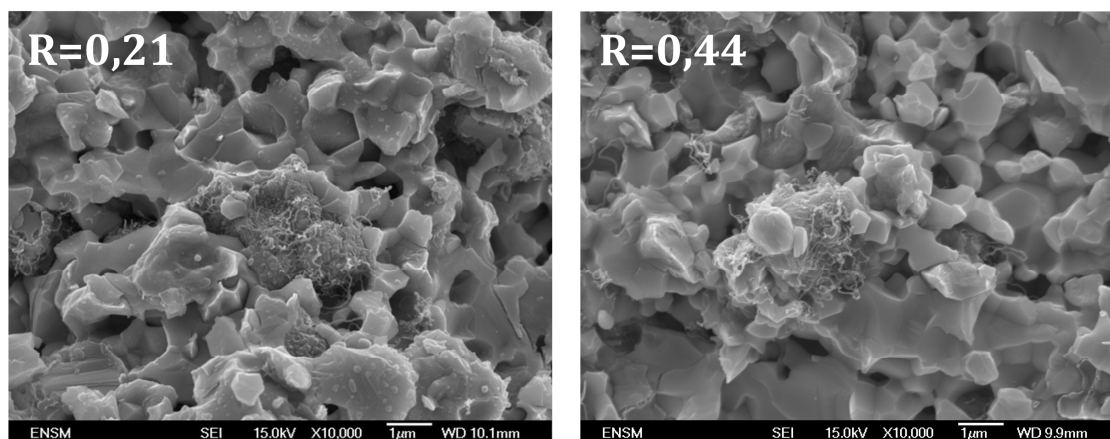
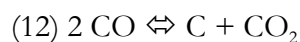
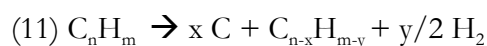


Figure 4-12. Micrographies des anodes après tests sous $R=0,21$ (à gauche) et $R=0,44$ (à droite)

Les principales modifications pouvant interférer dans le fonctionnement de la cellule sont susceptibles de se produire à l'anode. En effet, comme il a été évoqué dans le chapitre 2, le nickel a une forte tendance à se réoxyder même pour de faibles pressions partielles d'oxygène. Un dépôt de carbone, observé dans le cas de l'étude sous $R=0,67$, peut également se produire, en particulier pour des mélanges riches en HC. Ces modifications pourraient perturber la catalyse des réactions à l'anode et ainsi diminuer la tension en circuit ouvert ainsi que les performances de la cellule.

Des traces de réoxydation sont visibles sur les anodes étudiées sous les deux mélanges, le nickel oxydé présentant une forme spongieuse caractéristique.

Un dépôt de carbone est également visible sur les cellules étudiées sous les deux mélanges. Des nodules et des filaments de carbone sont visibles ponctuellement en surface de l'anode. La réaction de craquage des hydrocarbures (11) par le nickel et de l'équilibre de Boudouard (12) sont probablement responsables de ce dépôt.



Les deux cellules étudiées sous les deux mélanges de gaz présentent des dégradations similaires.

2.1.4. Conclusion sur l'influence du mélange gazeux

Dans cette étude, l'influence de deux mélanges gazeux différant par la fraction volumique d'oxygène initiale a été analysée sur une cellule du type Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO. Les mesures électriques ont démontré que le rapport contenant le plus d'oxygène : $R=0,21$, permet d'atteindre des densités de puissance supérieures à celles obtenues sous un rapport $R=0,44$ sur

toute la gamme de température (400-600°C). Les tensions en circuit ouvert se sont également montrées plus élevées pour $R=0,21$ sur cette même gamme de température, et seraient liées à une concentration en oxygène plus élevée.

Permettant d'atteindre de plus hautes densités de puissance et dégradant moins la cellule, le rapport $R=0,21$ semble être le plus adapté au fonctionnement dans les conditions de l'étude. Dans ces conditions, une cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO permet de diminuer jusqu'à 15% des HC imbrûlés émis dans l'atmosphère et de convertir 2,3 % du combustible initial en électricité.

2.2. Comparaison des matériaux de cathode

Le deuxième matériau de cathode choisi à l'issue de l'étude de stabilité chimique $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a également fait l'objet d'analyses en pile complète selon le protocole décrit en partie 1.2. Les deux mélanges gazeux ont été à nouveau étudiés.

2.2.1. Mesures électriques et électrochimiques

Courbes de polarisation sous les deux rapports R

Les mesures électriques obtenues dans les mélanges $R=0,21$ et $R=0,44$ sont présentées en figure 4-13. Aucune mesure de puissance n'a pu être réalisée pour le mélange $R=0,44$ à 600°C, la tension en circuit ouvert étant trop faible.

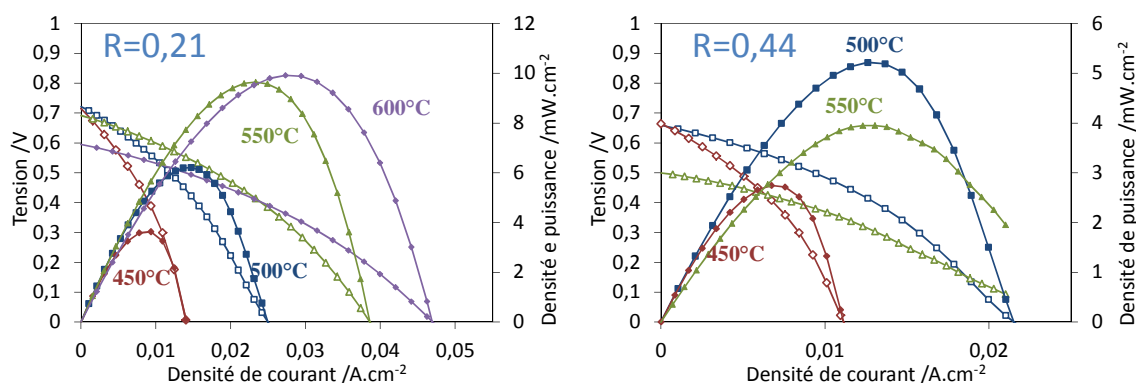


Figure 4-13. Courbes de polarisation et de densité de puissance d'une pile Ni-CGO/CGO/PGO-CGO sous un mélange $R=0,21$, à gauche, et sous un mélange $R=0,44$, à droite

Au premier abord, les puissances délivrées par cette cellule semblent inférieures à celles obtenues en utilisant LSCF comme cathode quelle que soit la composition de gaz étudiée. La densité de puissance maximale n'atteint que $9,9 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 600°C sous $R=0,21$ contre $15,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour ce même rapport et une température inférieure (500°C). Le mélange $R=0,44$ ne permet pas d'atteindre de densités de puissance supérieures à $5,2 \text{ mW.cm}^{-2}$, et les tensions en circuit ouvert sont inférieures à celles obtenues sous $R=0,21$. Ces faibles performances confirment que ce mélange ($R=0,44$) n'est pas favorable au fonctionnement en conditions monochambre quel que soit le matériau de cathode utilisé parmi les deux étudiés. Les analyses pour ce mélange ne seront donc pas approfondies sur cette cathode, et seul le mélange $R=0,21$ sera étudié par la suite.

Comparaison des OCV et des P_{max} pour les deux matériaux de cathode

Les évolutions de l'OCV et de la densité de puissance maximale en fonction de la température pour le rapport $R=0,21$ sont présentées en figure 4-14 ; elles y sont comparées aux résultats de la cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO.

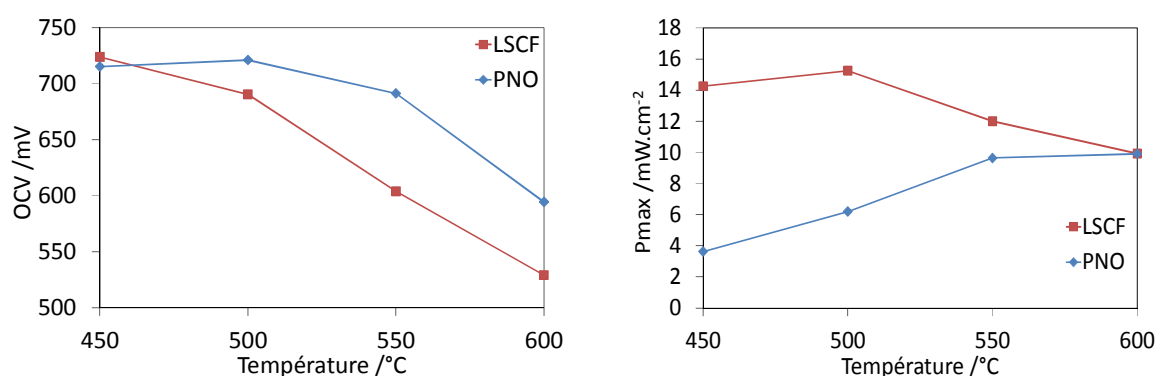


Figure 4-14. Evolutions de l'OCV, à gauche et de la densité de puissance maximale, à droite pour les deux matériaux de cathode étudiés sous un même mélange $R=0,21$

La cellule dont le matériau de cathode est PNO présente une tension en circuit ouvert clairement supérieure à la cellule précédemment étudiée, et ce, de 500 à 600°C . Cependant, les densités de puissances délivrées sont inférieures à celles obtenues pour la cellule utilisant LSCF comme cathode.

Evaluation de la résistance spécifique de surface

Afin de comprendre ce phénomène, un calcul de la résistance de la cellule complète a été effectué. Son évolution en fonction de la température est présentée en figure 4-15.

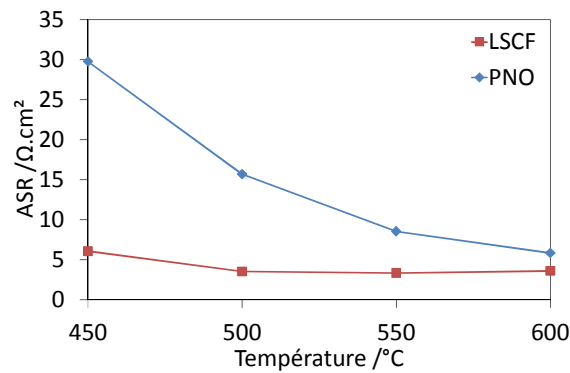


Figure 4-15. Evolution de la résistance spécifique de surface au voisinage de $i=0$ des cellules Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO et Ni-CGO/CGO/PNO-CGO étudiées sous $R=0,21$

Une forte augmentation de l'ASR est visible lorsque la température est abaissée. Ce comportement peut être jugé comme normal car les résistances de polarisation des matériaux augmentent avec une diminution de température mais les valeurs atteintes dans le cas de PNO sont relativement élevées et aberrantes pour un matériau conducteur mixte. Un problème de collectage de courant ou de résistivité de la couche de cathode pourrait être à l'origine de cette augmentation de la résistance de la cellule.

Des mesures d'impédance ont confirmé cette hypothèse. L'évolution des spectres d'impédance avec la température est présentée en figure 4-16.

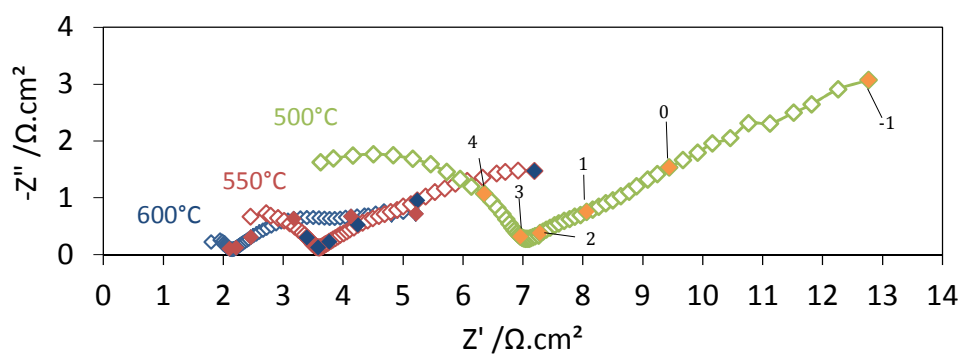


Figure 4-16. Spectres d'impédance de la cellule Ni-CGO/CGO/PNO-CGO sous un mélange $R=0,21$ à 600°C, 550°C et 500°C

Sur ces spectres, comme pour le matériau LSCF, les valeurs de résistances calculées sont beaucoup trop élevées par rapport aux valeurs théoriques de résistance de l'électrolyte. Dans ce cas, la résistance électronique de la cathode n'est probablement pas négligeable ; un problème au niveau du collectage peut être également à l'origine de l'augmentation de résistance ohmique.

Cette étude de pile a été reproduite avec une autre cellule pour un simple palier isotherme à 450°C. Les courbes de polarisation et de densité de puissance sont comparées en figure 4-17 aux résultats obtenus pour cette même température lors du test précédent (figure 4-13).

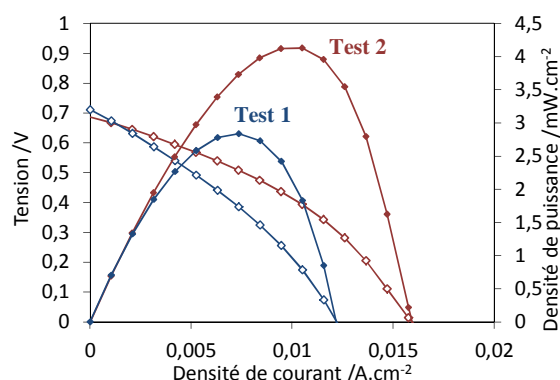


Figure 4-17. Comparaison des courbes de polarisation et de densité de puissance pour une cellule Ni-CGO/CGO/PNO-CGO pour un test à 450°C après une descente en température (test 1) et un test en isotherme unique à 450°C (test 2)

Les deux tests donnent des résultats notablement différents. En premier lieu, la densité de puissance maximale délivrée est plus élevée dans le cas du test 2. De plus, la tension en circuit ouvert obtenue dans le cas du test en isotherme simple (test 2) est inférieure de 25 mV à celle obtenue lors du test 1. Enfin, le coefficient directeur de la pente de la courbe de polarisation pour des valeurs de densité de courant comprises entre 0 et 0,005 A.cm⁻² est moins élevé pour le test 2 : le calcul mène à une ASR de 22 Ω .cm² contre 41 Ω .cm² pour le test 1. Cette valeur reste cependant relativement élevée en comparaison des valeurs obtenues pour le matériau LSCF (6 Ω .cm² à 450°C).

2.2.2. Analyse par diffraction des rayons X de Pr₂NiO_{4+δ}

Afin de comprendre ce phénomène, une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur la couche de cathode après test et comparée à un diffractogramme du matériau de cathode avant test. Les résultats sont présentés en figure 4-18.

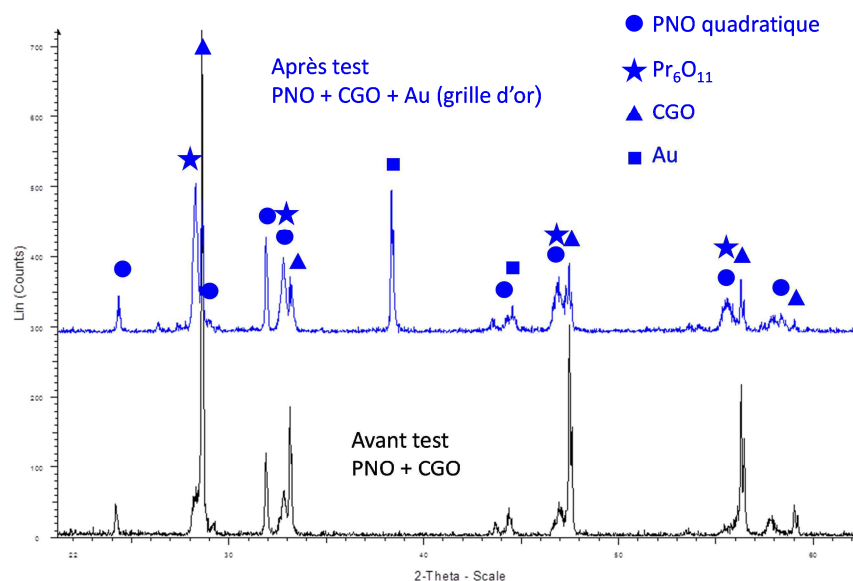


Figure 4-18. Comparaison des diffractogrammes de la cathode PNO-CGO avant et après le test 1

La phase initiale est toujours présente sous sa phase quadratique mais une nouvelle phase s'est développée en grande proportion sur la cathode : l'oxyde de praséodyme Pr_6O_{11} (fiche ICDD 00-042-1121). Cette phase s'est formée lors du traitement thermique sous argon mais n'était présente qu'en faible quantité avant le test. Dans le cas présent, la présence d'oxygène couplée aux tests sous mélange d'une durée totale de 4 heures environ a provoqué la formation d'une plus grande proportion d'oxyde de praséodyme.

La croissance de cette phase en surface de la couche de cathode entraîne une augmentation de la résistivité de la cathode ainsi qu'une perte d'adhésion de la grille d'or sur la cellule au fur et à mesure du test diminuant ainsi le nombre de points de contact électrique.

2.2.3. Analyses de gaz

Des analyses de gaz ont été réalisées lors de l'étude de la pile sous $R=0,21$ en circuit ouvert à différents paliers de température. Les évolutions des fractions volumiques des espèces de la composition gazeuse sont représentées en figure 4-19 et sont comparées aux concentrations obtenues lors de l'étude du matériau de cathode LSCF sous ce même mélange gazeux.

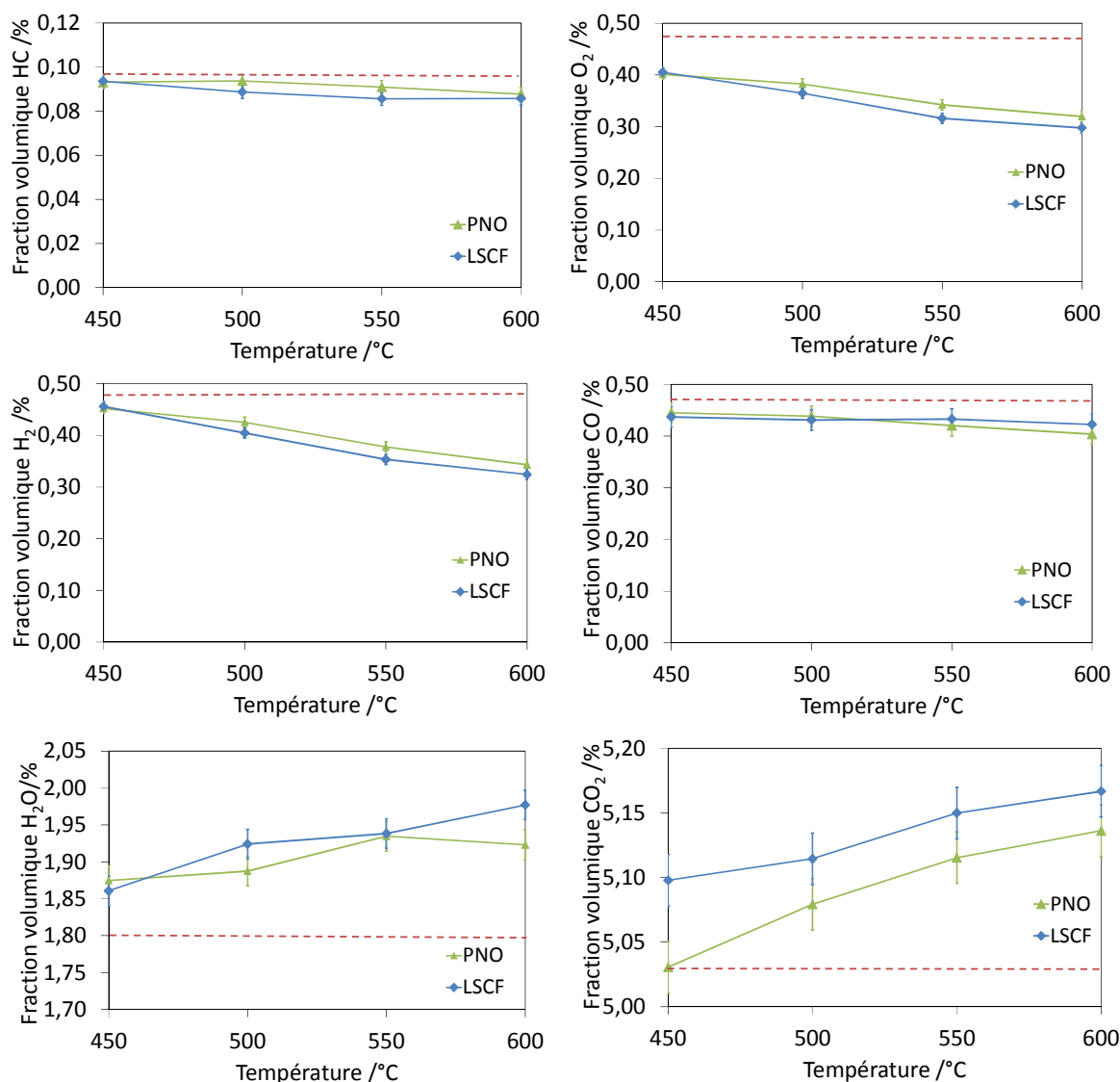


Figure 4-19. Evolution des fractions volumiques des gaz du mélange gazeux $R=0,21$ en fonction de la température pour les deux matériaux de cathode étudiés LSCF et PNO.

Les lignes en pointillés représentent les quantités initiales des gaz considérés

Pour les deux cellules, une même tendance est visible dans l'évolution des fractions volumiques des différentes espèces présentes dans la composition $R=0,21$.

Pour le matériau PNO, comme pour le matériau LSCF, les concentrations d'hydrocarbures, d'oxygène, de monoxyde de carbone et d'hydrogène sont inférieures aux valeurs initiales et diminuent avec la température indiquant que ces espèces sont consommées. En parallèle, les fractions volumiques de dioxyde de carbone et d'eau sont supérieures aux concentrations initiales et augmentent avec la température. Les réactions se produisant sont les mêmes pour cette cellule que pour la cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO : les réactions d'oxydation (5), (6), (7), (8), (9) et (10).

L'absence de différence flagrante entre les deux cellules est liée à la différence de volume actif entre l'anode et la cathode, l'anode étant beaucoup plus épaisse et en outre plus active.

2.2.4. Conclusion sur l'influence du matériau de cathode

Le matériau de cathode PNO a été étudié dans les mêmes conditions que LSCF. Les densités de puissance obtenues se sont montrées inférieures à celles obtenues avec une cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO, et ce, quel que soit le rapport. Les performances obtenues avec le rapport $R=0,44$ étant relativement faibles, les études n'ont pas été poursuivies sur ce test et les conclusions suivantes concernent seulement le rapport $R=0,21$.

Malgré les faibles performances obtenues, la cellule avec la cathode PNO a présenté des tensions en circuit ouvert plus élevées qu'avec LSCF pour une gamme de température s'étendant de 500 à 600°C. Par conséquent, les faibles densités de puissance délivrées sont liées à une augmentation de la résistance ohmique causée par la croissance sur la cathode d'une phase secondaire formée lors du traitement thermique sous argon : l'oxyde de praséodyme.

Dans notre montage expérimental, le matériau PNO ne peut donc être utilisé comme matériau de cathode malgré les bonnes tensions en circuit ouvert obtenues. Seul le matériau LSCF est donc étudié pour le reste de ce chapitre.

3. Etude de monocellules : influence de l'épaisseur de l'électrolyte

Les meilleures performances obtenues avec la cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO ont atteint $15,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 500°C ce qui est relativement proche des 20 mW.cm^{-2} obtenus par le groupe de Hibino et ce, malgré un abaissement de la température de fonctionnement d'environ 300°C.

L'électrolyte tient une part importante dans les performances de la cellule. Bien qu'en configuration monochambre, l'étanchéité parfaite de cette couche ne soit pas nécessaire, Suzuki *et al.* [47] ont démontré que la porosité influence tout de même la tension en circuit ouvert. En effet, la porosité interconnectée permet la diffusion de l'hydrogène et du monoxyde de carbone formés à l'anode vers la cathode où ils sont ensuite consommés par les réactions d'oxydation (9) et (10). La pression partielle d'oxygène est ainsi diminuée et par là même la tension en circuit ouvert. L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'électrolyte étudiée par Rembelski *et al.* [48] a paradoxalement permis d'améliorer les performances obtenues en diminuant le nombre de

pores interconnectés et donc la diffusion des gaz d’une électrode vers l’autre. Cet effet est donc prépondérant par rapport à celui de la chute ohmique.

C’est ce paramètre que nous avons décidé d’exploiter afin d’atteindre des performances plus élevées tout en maintenant fixes les conditions choisies lors des études exposées dans les paragraphes précédents. Ainsi des cellules Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO avec différentes épaisseurs d’électrolyte seront étudiées dans cette partie sous un mélange de rapport $R=0,21$.

3.1. Epaisseurs étudiées

La mise en forme des cellules est décrite au chapitre 3, l’épaisseur et la porosité de chaque électrolyte ont été déterminées à partir des micrographies présentées dans le chapitre 3. Les données relatives à chacune de ces couches et la dénomination des cellules respectives sont présentées dans le tableau 4-2.

L’épaisseur de $22 \pm 1 \mu\text{m}$ est l’épaisseur utilisée pour les études précédentes de l’influence du mélange gazeux et du matériau de cathode.

Tableau 4-2. Cellules Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO aux différentes épaisseurs d’électrolyte, leur taux de porosité et leur dénomination

Nombre de couches de CGO déposées	Epaisseur obtenue (μm)	Taux de porosité (%)	Notation
3	22 ± 1	12 ± 1	CGO-20
5	31 ± 1	10 ± 1	CGO-30
7	43 ± 1	8 ± 1	CGO-40

Dans notre cas, l’augmentation de l’épaisseur de la couche d’électrolyte a entraîné une amélioration de sa densification, le taux de porosité passant ainsi de 12 % pour une couche d’environ $22 \mu\text{m}$ à 8 % pour une couche de $43 \mu\text{m}$. Compte tenu des observations faites par Suzuki, cette diminution du taux de porosité peut avoir un effet bénéfique sur la tension en circuit ouvert.

3.2. Mesures électriques et électrochimiques

Courbes de polarisation des 3 cellules sous $R=0,21$

Les différentes cellules ont donc été étudiées sous le mélange $R=0,21$ selon le protocole exposé en partie 1.2. Les courbes de polarisation et de densité de puissance obtenues sont exposées en figure 4-20.

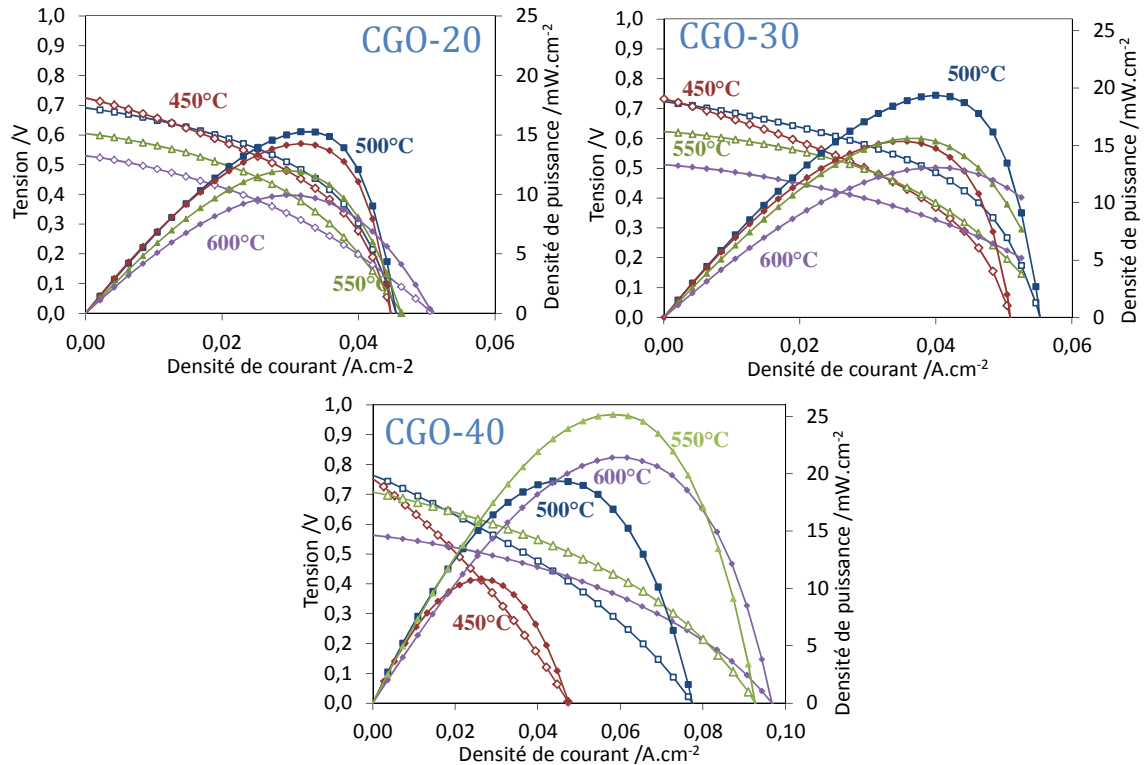


Figure 4-20. Courbes de polarisation et de densité de puissance des cellules avec différentes épaisseurs d'électrolyte

Au vu de ces graphiques, la meilleure densité de puissance est obtenue pour la cellule CGO-40 atteignant ainsi 25,1 mW.cm⁻² à 550°C. Une forte chute ohmique est visible pour cette cellule à des températures inférieures à 550°C.

Comparaison des tensions en circuit ouvert et des densités de puissance maximales

Les tensions en circuit ouvert ainsi que les densités de puissance délivrées ont été comparées sur toute la gamme de température pour les différentes cellules. Les résultats sont présentés en figure 4-21.

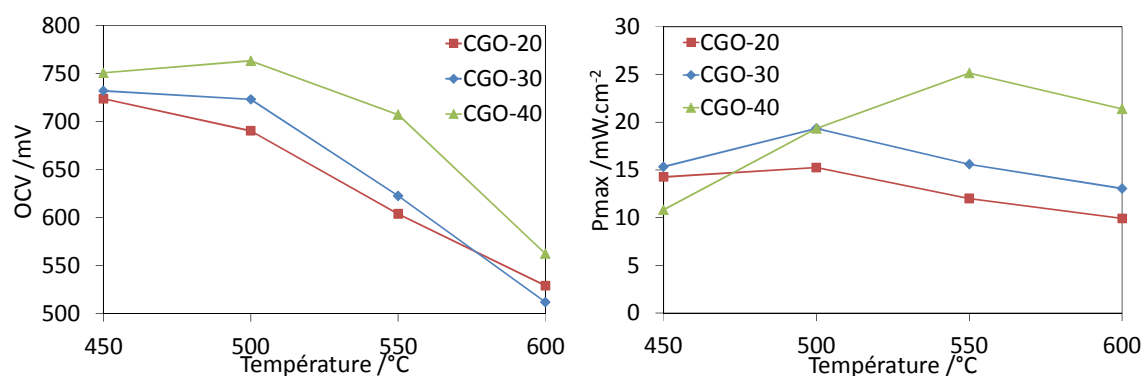


Figure 4-21. Evolutions de l'OCV, à gauche et de la densité de puissance maximale, à droite pour les trois épaisseurs étudiées

La tension en circuit ouvert augmente avec l'épaisseur de l'électrolyte, en particulier pour des températures inférieures à 600°C et supérieures à 450°C. Les évolutions en fonction de la température sont identiques pour les trois cellules et une tension maximale de 763 mV est obtenue par la cellule CGO-40 à 500°C.

A 450°C, les OCV des trois cellules sont élevées mais proches. L'activité de la cathode à cette température est relativement réduite améliorant le gradient de pression partielle d'oxygène entre les deux électrodes. De plus, l'hydrogène et le monoxyde de carbone traversant la porosité ouverte de l'électrolyte sont donc moins consommés par les réactions (8) et (9), l'influence de la densité de la couche d'électrolyte est ainsi moins importante.

A 600°C, les trois tensions en circuit ouvert délivrées par les cellules sont relativement faibles et tendent à se rapprocher. A cette température, la différence d'activité catalytique entre l'anode et la cathode est en effet moins prononcée diminuant la différence de pression partielle d'oxygène entre les deux électrodes.

L'amélioration de la densification de l'électrolyte a ainsi permis d'atteindre des tensions supérieures confirmant l'existence d'une diffusion d'hydrogène et de monoxyde de carbone *via* la porosité interconnectée de la couche d'électrolyte.

L'évolution de la densité de puissance maximale est plus complexe. Concernant les cellules d'environ 22 et 31 μm d'épaisseur, les valeurs calculées augmentent lorsque la couche d'électrolyte est la plus épaisse, en particulier de 500°C à 600°C. Lorsque l'épaisseur de la couche d'électrolyte est portée à environ 43 μm , la densité de puissance maximale est effectivement plus élevée mais seulement pour des températures supérieures ou égales à 550°C. Pour des températures inférieures, la valeur calculée décroît, devenant même plus basse que celles obtenues pour des couches plus fines. Ce comportement est attribué à l'augmentation de la chute ohmique précédemment remarquée sur les courbes de polarisation de la figure 4-20.

Une augmentation de la résistance de la cellule se produit donc de façon significative à basse température.

Comparaison des résistances spécifiques de surface

Ainsi, pour comparer les trois cellules, leurs résistances de polarisation ont été estimées en prenant en compte la pente des courbes $E=f(i)$ et comparées en figure 4-22.

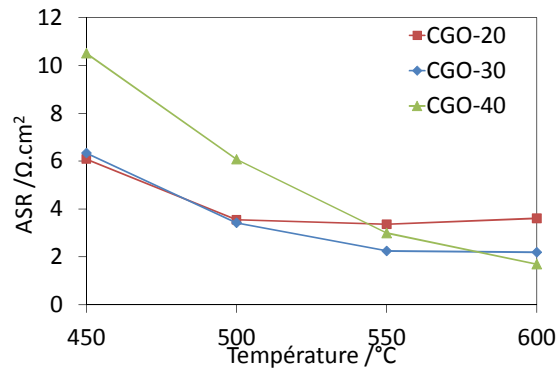


Figure 4-22. Evolution de la résistance spécifique de surface au voisinage de $i=0$ des cellules de trois épaisseurs d'électrolyte différentes

Les valeurs de résistance de polarisation mesurées expérimentalement sont relativement élevées. Afin de procéder à une comparaison, les résistances de polarisation théoriques des trois épaisseurs d'électrolyte CGO ont été calculées pour deux températures (500 et 600 $^{\circ}\text{C}$) à l'aide de l'équation 4-8, les valeurs sont exposées dans le tableau 4-3.

Tableau 4-3. Résistances théoriques de l'électrolyte pour les différentes épaisseurs étudiées à 500 et 600 $^{\circ}\text{C}$

T ($^{\circ}\text{C}$)	σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) [131]	$R_{\text{CGO-20}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{\text{CGO-30}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{\text{CGO-40}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
500	$9,5 \cdot 10^{-3}$	0,24	0,34	0,48
600	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,09	0,13	0,18

A basse température (450-500 $^{\circ}\text{C}$), moins la couche d'électrolyte est épaisse, plus la résistance est faible, la conductivité de la couche étant améliorée. Ces résultats sont cohérents avec l'évolution des données théoriques en fonction de l'épaisseur à 500 $^{\circ}\text{C}$.

A haute température (600 $^{\circ}\text{C}$), l'ASR estimée expérimentalement diminue lorsque l'épaisseur est augmentée tandis qu'au contraire, les résistances de polarisation théoriques augmentent. Ce comportement pourrait s'expliquer par la diminution du taux de porosité total de la couche

d'électrolyte diminuant par là même la résistance de polarisation. La porosité de l'électrolyte contrôle la résistance de polarisation de l'électrolyte et la diminution théorique de la conductivité par l'augmentation de l'épaisseur est, dans ce cas, secondaire.

Enfin, pour des températures intermédiaires, les deux phénomènes interviennent.

Cependant, l'écart entre les cellules aux épaisseurs d'électrolyte différentes n'est pas cohérent avec les données théoriques présentées au tableau 4-3 entre lesquelles la différence est relativement faible. Par conséquent, des phénomènes autres que l'épaisseur et la porosité de la couche d'électrolyte augmentent la résistance de polarisation de la cellule mais n'ont pas été identifiés dans cette étude.

Taux d'utilisation du combustible

La faculté des cellules à convertir le combustible en électricité a été calculée selon l'équation 4-3 et est comparée selon l'épaisseur de l'électrolyte en figure 4-23.

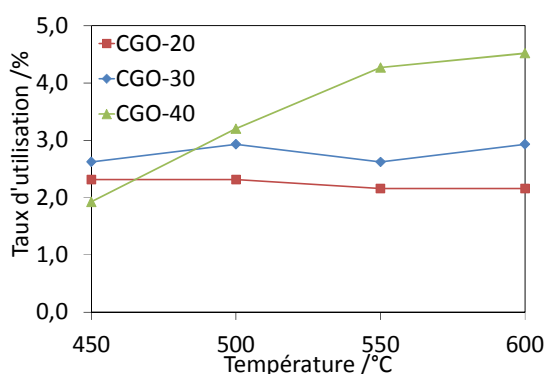


Figure 4-23 Evolution du taux d'utilisation du combustible pour les trois cellules étudiées

Pour les cellules avec des électrolytes d'environ 23 et 31 μm d'épaisseur, les taux d'utilisation suivent une tendance similaire presque constante aux alentours de 2 % et 2,7 % respectivement, sur toute la gamme de température.

La cellule possédant un électrolyte d'environ 43 μm d'épaisseur permet une meilleure utilisation du combustible pour 550°C et 600°C atteignant ainsi 4,5 % de conversion en électricité. Pour des températures inférieures, l'efficacité faradique de la cellule CGO-40 diminue devenant même inférieure à celles calculées pour les deux autres cellules, l'ASR de cette cellule étant fortement augmentée pour ces températures.

3.3. Analyses de gaz et taux de conversion des HC

Des analyses de gaz ont été effectuées pour les trois cellules. Les évolutions des fractions volumiques des gaz n'ont pas démontré de différence notable, les réactions n'étant effectivement pas modifiées aux électrodes. Elles ne seront donc pas présentées dans cette partie.

Ces analyses sont utilisées dans la suite pour comparer les cellules au regard de l'application visée.

Aptitude à la dépollution

Ces trois cellules ont été comparées en fonction de leur capacité à dépolluer le mélange gazeux des hydrocarbures imbrûlés. Les taux de conversion calculés selon l'équation 4-6 sont représentés en figure 4-24 pour les trois épaisseurs d'électrolyte étudiées.

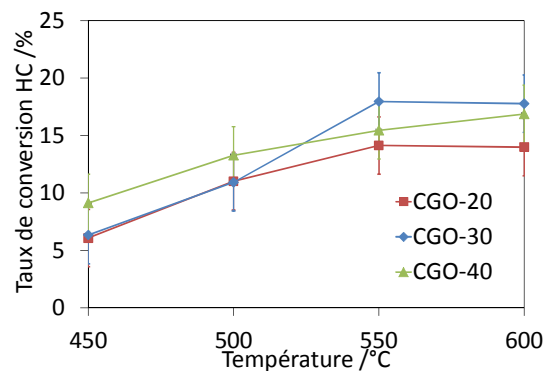


Figure 4-24. Evolution du taux de conversion des HC en fonction de la température pour trois épaisseurs d'électrolyte étudiées

Les valeurs des taux de conversion sont du même ordre de grandeur et augmentent avec la température. Aucune tendance en fonction de l'épaisseur de la couche d'électrolyte n'est visible. La capacité de la cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO à diminuer les émissions d'hydrocarbures imbrûlés dans l'atmosphère peut atteindre environ 18 % aux plus hautes températures (550°C et 600°C).

La cellule CGO-40, présentant les meilleures performances, a permis de diminuer d'environ 15 % la fraction volumique de HC à son point de fonctionnement optimal (550°C).

3.4. Conclusions sur l'influence de l'épaisseur

La cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO a permis d'atteindre les performances électriques les plus élevées dans le mélange $R=0,21$. L'une des voies d'optimisation envisagée a été de modifier l'épaisseur d'électrolyte afin d'augmenter la tension en circuit ouvert délivrée par la cellule par

limitation de la diffusion interne de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ainsi la couche d'électrolyte a été épaissie de 23 à 31 puis 43 μm et les taux de porosité respectifs sont passés de 8 à 10 puis 12%.

Les OCV mesurées ont effectivement été augmentées ainsi que les densités de puissance maximales, en particulier pour des températures supérieures ou égales à 550°C.

Pour des températures inférieures à 550°C, l'augmentation de l'épaisseur a entraîné une augmentation de la résistance totale de la cellule CGO-40. La cause de cette augmentation de résistance est liée en partie à la chute ohmique plus importante causée par un électrolyte plus épais.

L'importance de la densification de l'électrolyte pour obtenir des densités de puissance plus élevées a donc été mise en exergue par ces expériences.

Il est important de rappeler que l'électrolyte n'est pas la seule cause des faibles densités de puissance délivrées. Si les matériaux d'électrode se montraient parfaitement sélectifs, aucune contrainte sur la porosité de l'électrolyte ne serait imposée. En effet, si l'hydrogène et le monoxyde de carbone diffusaient de l'anode vers la cathode par la porosité et si une parfaite sélectivité était respectée par le matériau de cathode, l'oxygène ne serait pas consommé par les réactions (9) et (10) et la tension en circuit ouvert ne serait donc pas affectée [46].

De plus, dans cette étude, le mélange de gaz relativement dilué et le débit élevé ne permettent pas d'atteindre de hautes performances.

Ces derniers essais ont tout de même permis d'atteindre des densités de puissance légèrement supérieures à celles obtenues dans la littérature par le groupe de recherche de Hibino, et ce pour une température inférieure et un mélange de gaz plus proche des conditions réelles. La cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO possédant une couche d'électrolyte d'environ 43 μm a permis d'atteindre une densité maximale de puissance de 25,1 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 550°C dans un mélange $R=0,21$ contre 20 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 800°C obtenus par Yano *et al.* et Nagao *et al.*. A son point de fonctionnement optimal, cette cellule permet de diminuer de 15 % les émissions d'hydrocarbures dans l'atmosphère et de convertir 4,3 % du combustible initial en électricité.

4. Passage à l'échelle du stack

Cette étape s'est entièrement déroulée au sein des laboratoires du DTBH/LTH du CEA de Grenoble. Les cellules étudiées sont les cellules carrées de dimension 5x5 cm^2 dont la mise en forme est décrite en partie 3 du chapitre 3. La cellule choisie est donc une cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO, dont la couche d'électrolyte présente une épaisseur de 18 μm . Cette

cellule n'est pas celle qui a permis d'obtenir les meilleures performances précédemment mais le passage à de plus grandes dimensions des cellules CGO-30 et CGO-40 s'est révélé complexe, ces cellules ayant une tendance plus marquée à se courber lors des traitements thermiques à mesure que l'électrolyte s'épaissit.

Concernant le mélange de gaz, la composition $R=0,21$ a été choisie conformément aux études menées dans les paragraphes précédents.

L'objectif de cette étude étant de se rapprocher des conditions réelles, un débit plus élevé (720 L.h^{-1}) a été employé, un travail sur la distribution de gaz aux électrodes a donc été entrepris et différentes configurations ont été étudiées.

4.1. Description du banc de test de la configuration stack

Le montage a été adapté à partir d'un banc de test de pile conventionnelle. Il est constitué d'un four tubulaire vertical à l'intérieur duquel le porte échantillon est posé sur un support cylindrique en alumine dense. Le montage complet est présenté en figure 4-25.

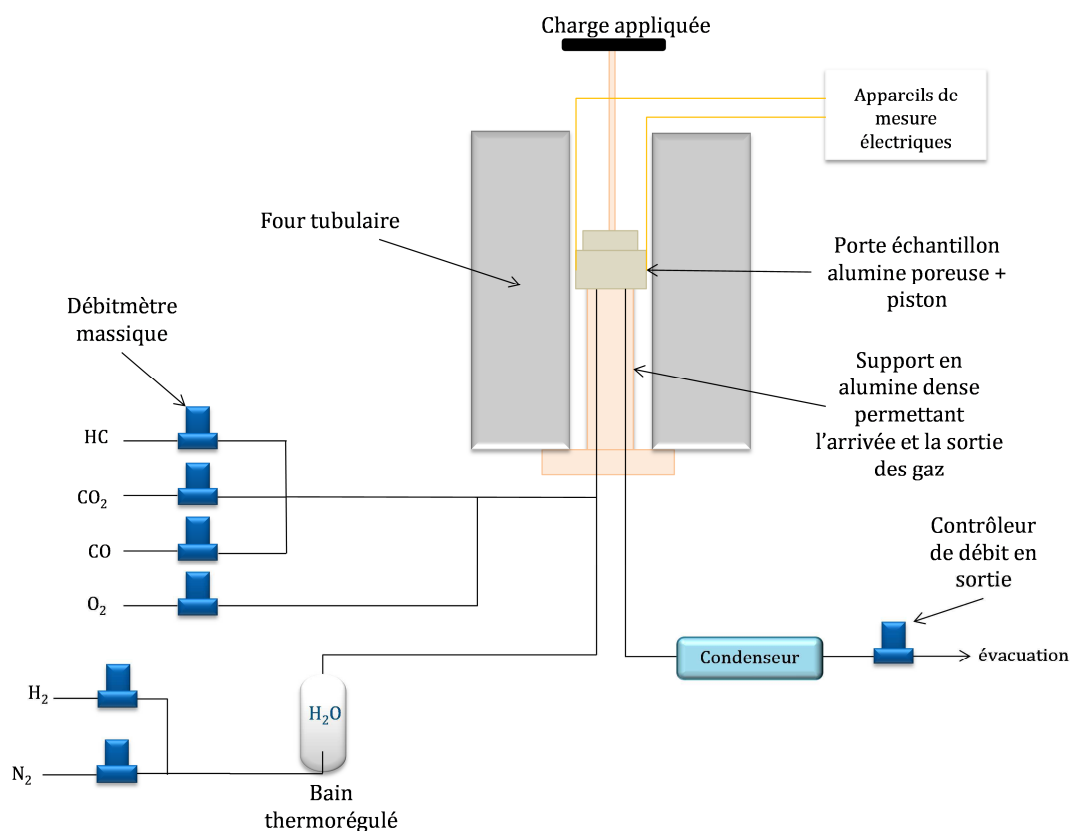


Figure 4-25. Montage expérimental utilisé pour l'étude de stack dans le mélange gazeux représentatif des conditions en sortie de moteur

Le porte-échantillon est une pièce cylindrique en alumine poreuse creusée de façon circulaire sur une profondeur de 33 mm et de 70 mm de diamètre intérieur. Il est percé dans le fond de deux trous de 4 mm de diamètre permettant l'entrée et la sortie du mélange de gaz. Un piston en alumine poreuse permet de fermer le porte échantillon, de confiner le mélange autour de la ou des cellules et de procurer un appui homogène des collecteurs de courant sur les électrodes. Deux thermocouples assignés à mesurer la température en entrée et en sortie ont été implantés dans ce piston. Afin d'éviter toute activité catalytique du métal constituant les thermocouples, leur extrémité affleure la surface du piston à l'intérieur du porte-échantillon. Une tige en alumine dense sur laquelle reposent des poids permet un appui de 4 kg sur le piston et un meilleur contact entre les collecteurs et la cellule. Un schéma et des photographies du porte-échantillon ouvert et fermé avec le piston sont présentés en figure 4-27.

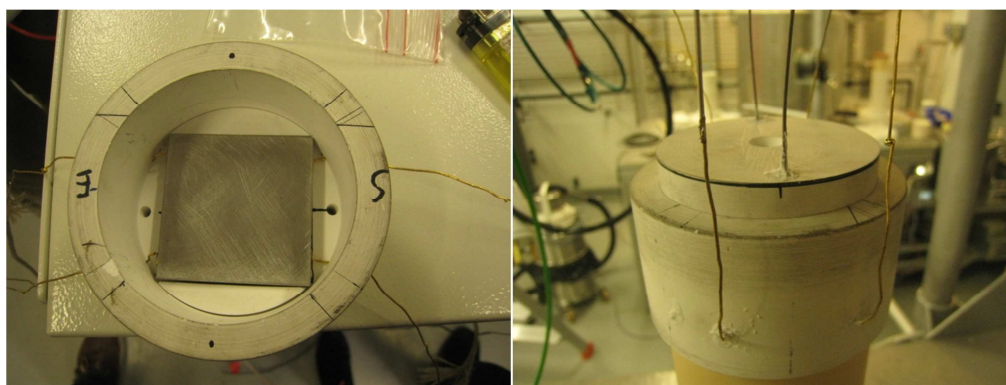
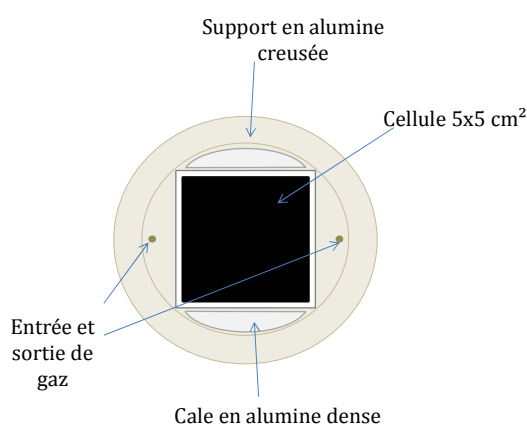


Figure 4-27. Porte-échantillon utilisé pour l'étude de stack. En haut et en bas à gauche : vue du dessus. En bas à droite : refermé avec le piston, les thermocouples et les fils d'or.

La ou les cellules sont entourées de part et d'autre de grilles métalliques permettant le collectage du courant et de plaques constituées d'un acier inoxydable ferritique (Crofer 22 APU) de 2,5 mm d'épaisseur permettant l'appui des grilles sur la cellule. Des cales en alumine de la hauteur de l'empilement ont été disposées sur les côtés pour diminuer le volume mort.

Les plaques de Crofer ont été utilisées comme interconnecteurs lors du montage en stack ; elles permettent le contact électrique entre les cellules.

L'activité catalytique du Crofer a été préalablement étudiée sous le mélange $R=0,21$ selon le protocole d'étude exposé en partie 4.2.1 du chapitre 2. Le matériau s'est révélé inerte dans le mélange choisi ne modifiant pas sa composition. Cependant une oxydation a été observée en surface du métal mais la conduction électronique est toutefois toujours assurée.

Une grille de nickel et une grille d'or de 100 mailles/cm² (diamètre de fil : 250 μ m) ont été choisies comme collecteurs de courant des côtés anodique et cathodique, respectivement. Les grilles sont connectées aux appareils de mesure électrique par deux fils d'or de 0,5 mm de diamètre ; un fil sert de prise de potentiel, le second permet de recueillir le courant. Lors du montage en stack, un point de potentiel supplémentaire a été pris sur la grille d'or de la cellule du bas afin de pouvoir mesurer les tensions en circuit ouvert des deux cellules.

Des trous ont été percés dans le porte-échantillon pour permettre le passage des fils, ils ont ensuite été colmatés par une barbotine de verre Schott pour étanchéifier le montage. La formation du verre a été effectuée en montée en température à 900°C sous air sans présence des cellules pour éviter leur réoxydation.

Dans ce montage, les gaz sont injectés par prémélanges, successivement. L'hydrogène et l'azote bullent dans le bain thermorégulé afin de se charger en eau. De la même façon que pour le montage précédent, la température du bain est fixée par l'équation de Rankine (Equation 4-1).

Parallèlement, les trois gaz carbonés (HC, CO et CO₂) sont mélangés puis l'oxygène est ajouté. Les quatre gaz sont ensuite additionnés à l'ensemble {H₂ + H₂O + N₂}. La température au point de rencontre des différents gaz est de l'ordre de 300 à 400°C, contrairement au montage précédent où les gaz étaient mélangés à froid.

Le mélange de gaz est ensuite fourni à la cellule ou au stack par un tube percé dans le support en alumine, il circule du bas vers le haut. Après que le mélange est passé dans le porte-échantillon, l'eau est condensée et le débit sortant est mesuré par un contrôleur de la marque Brooks.

Le débit maximal entrant est 720 L.h⁻¹ ; ainsi la vitesse d'arrivée dans ce banc est d'environ 15,9 m.s⁻¹ soit 27 fois plus élevée que la vitesse des gaz dans le montage des cellules de l'EMSE. Sachant qu'une cellule carrée représente 21 fois la surface des cellules circulaires, l'ordre de grandeur des vitesses d'arrivée des gaz est respecté dans le cas de l'étude d'une monocellule.

Cependant, pour le test de deux cellules qui représentent à elles deux 42 fois la surface d'une monocellule circulaire étudiée à l'EMSE, la proportionnalité n'est pas respectée.

Dans cette étude, le mélange de gaz n'a pu être analysé en sortie, une incertitude subsiste donc sur la composition exacte envoyée à la ou les cellules. Il est fortement probable qu'une légère dérive des concentrations ait eu lieu et que la composition étudiée ne soit pas la même que celle qui a été utilisée jusqu'alors.

4.2. Etude des monocellules carrées 5x5 cm² - Etude de la distribution de gaz

4.2.1. Protocole de mesure

Deux configurations de distribution de gaz ont été étudiées :

- une distribution de gaz au travers des grilles collectrices de courant
- une distribution par des canaux usinés dans des plaques d'alumine

Dans chaque configuration, une montée en température jusqu'à 550°C sous 10 L.h⁻¹ d'azote a été effectuée. Ensuite, l'azote et l'hydrogène circulent seuls pendant 30 s et l'eau est ajoutée. Au bout de 2 min, les autres gaz sont également envoyés vers la cellule.

Différentes températures comprises entre 615 et 500°C ont été étudiées. La cellule est restée sous mélange R=0,21 toute la durée de l'expérience, l'azote n'ayant été utilisé qu'en début et fin de test. Le débit total a été varié de 240 L.h⁻¹ à 720 L.h⁻¹ afin d'étudier son influence sur les performances de la cellule.

Les mesures électriques ont été réalisées sur un appareil Autolab PGSTAT302N de la société Metrohm. La tension en circuit ouvert a été suivie en continu par le logiciel « FactoryTalk® Historian » de la société Rockwell Automation contrôlant également les débits et les températures. Les mesures sous polarisation ont été réalisées une fois que la tension en circuit ouvert s'était stabilisée.

4.2.2. Distribution de gaz par des grilles

Configuration 1 grille sur chaque face

Un schéma représentant la configuration étudiée est donné en figure 4-28.



Figure 4-28. Distribution de gaz au travers des grilles collectrices de courant. Vue en coupe dans le sens de l'arrivée des gaz

La cellule a été étudiée pour trois températures différentes avec un même débit de 720 L.h^{-1} . Les résultats des mesures électriques sont présentés en figure 4-29. Ce débit relativement élevé ne permet pas de porter les gaz à la température souhaitée et un gradient de température de $+20^\circ\text{C}$ s'est formé entre l'entrée et la sortie. Les températures indiquées correspondent à la moyenne entre les températures d'entrée et de sortie.

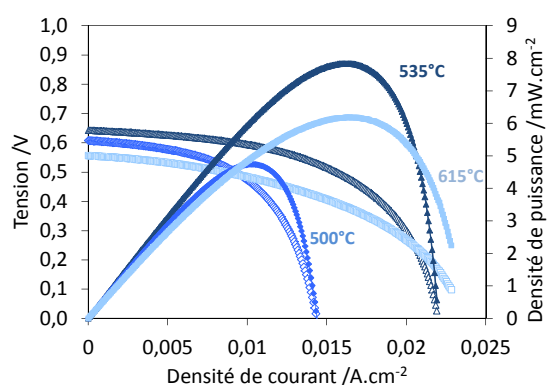


Figure 4-29. Courbes de polarisation et de densité de puissance à trois températures différentes en configuration grille-cellule-grille pour un débit de 720 L.h^{-1} et sous un mélange $R=0,21$

Comme pour les cellules de dimension inférieure, une chute de la tension est visible sous forte polarisation. La meilleure densité de puissance est obtenue pour une température de 535°C et est de l'ordre de $7,8 \text{ mW.cm}^{-2}$, soit environ deux fois inférieure à la meilleure densité de puissance obtenue par la cellule circulaire de plus petite dimension.

Les valeurs de l'OCV, de P_{\max} et de l'ASR de la cellule carrée et de la cellule circulaire étudiée en partie 2 sont comparées en figure 4-30. Dans ce cas, l'ASR a été estimée en considérant la pente de la courbe de polarisation pour des densités de courant comprises entre 0 et $0,005 \text{ A.cm}^{-2}$.

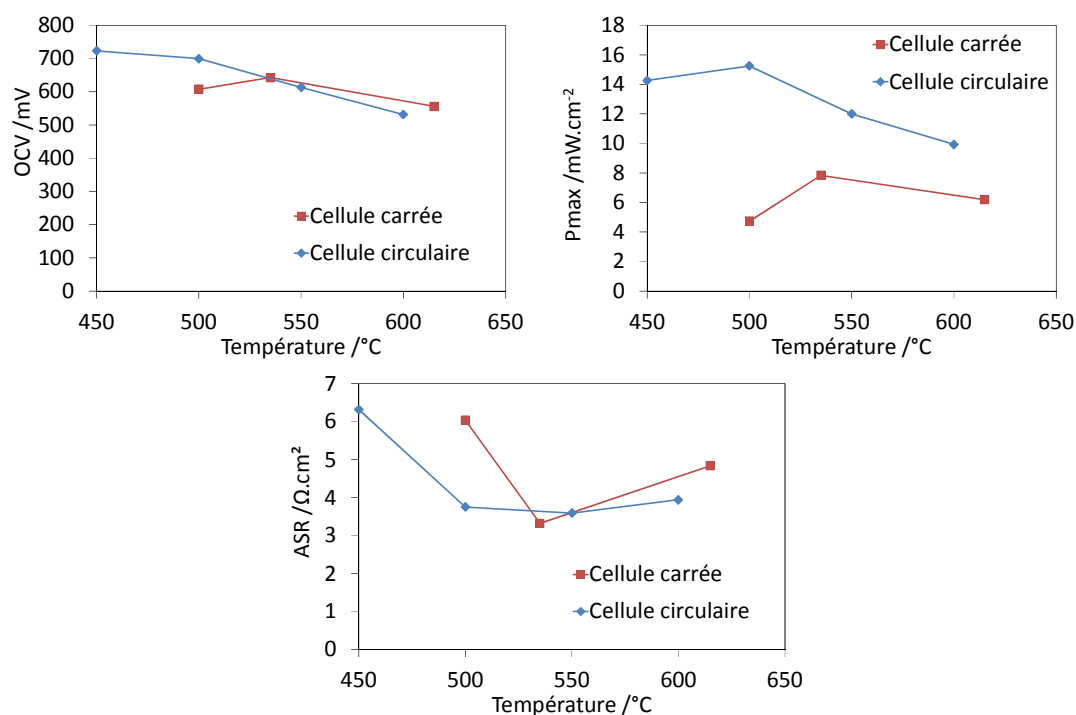


Figure 4-30. Evolutions de l'OCV, en haut à gauche, de la densité de puissance maximale, en haut à droite et de la résistance spécifique de surface de la cellule au voisinage de $i=0$, en bas pour les deux cellules de dimensions différentes

Les résultats d'OCV et d'ASR présentent de faibles écarts entre les deux cellules de dimensions différentes. Ces faibles différences peuvent provenir d'une composition de gaz divergeant de la composition utilisée lors des études précédentes.

Un écart important est cependant notable concernant les densités de puissance maximales malgré des OCV et ASR équivalentes entre les deux cellules de dimensions différentes. Cet écart provient de la chute importante de tension sous forte polarisation visible sur les courbes de polarisation de la figure 4-29. Déjà observé lors des études de la partie 2 de ce chapitre, le faible courant obtenu en fin de courbe de polarisation a été attribué à la faible quantité de combustible présent dans le mélange gazeux. Cependant, dans le cas présent, le courant maximal obtenu représente moins de la moitié de la valeur obtenue en cellule de plus petite dimension. Un autre phénomène limiterait donc les performances de la cellule.

Des études à différents débits ont été menées pour tenter d'identifier l'origine de ce phénomène. Les courbes de polarisation et de densité de puissance pour trois débits différents allant de 240 à 720 L.h⁻¹ dans cette configuration sont illustrées en figure 4-31. Dans ce cas, la température varie de 555°C pour 240 L.h⁻¹, à 545°C pour 480 L.h⁻¹ et 535°C pour 720 L.h⁻¹, l'augmentation du débit entraînant une baisse de la température.

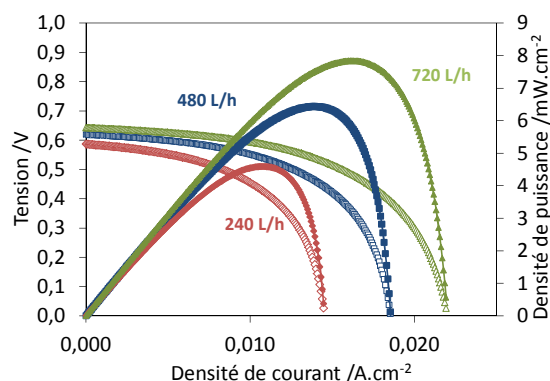


Figure 4-31. Courbes de polarisation et de densité de puissance pour trois débits différents en configuration grille-cellule-grille pour une température de 555 C (240 L.h⁻¹), 545°C (480 L.h⁻¹) et 535°C (720 L.h⁻¹) et sous un mélange $R=0,21$

Tout d'abord, conformément aux observations réalisées dans la littérature sur des cellules avec un électrolyte poreux par Suzuki *et al.* [47], l'augmentation du débit entraîne l'augmentation de la tension en circuit ouvert. La baisse de la température liée à l'augmentation du débit peut également avoir cet effet.

De plus, à mesure que le débit augmente, le courant final augmente également. A cette augmentation du débit est liée une amélioration du passage de gaz au travers des grilles et ainsi une meilleure utilisation de la surface des électrodes. La diffusion des gaz aux électrodes serait donc le point limitant les performances de la cellule dans cette configuration. Le passage de gaz ne serait pas favorisé pour permettre une utilisation optimale de la surface de la cellule.

Configuration 2 grilles par face

Afin d'améliorer le passage de gaz sur la cellule, le nombre de grilles a été doublé. Ainsi, en théorie, un espace plus grand éviterait de confiner le gaz sur une zone limitée.

La configuration utilisée est illustrée en figure 4-32.



Figure 4-32. Distribution de gaz au travers de deux grilles collectrices de courant à chaque électrode. Vue en coupe dans le sens de l'arrivée des gaz

Les courbes de polarisation et de densité de puissance mesurées pour cette configuration ont été comparées à celles obtenues dans le cas de la configuration précédente. Elles sont présentées en figure 4-33.

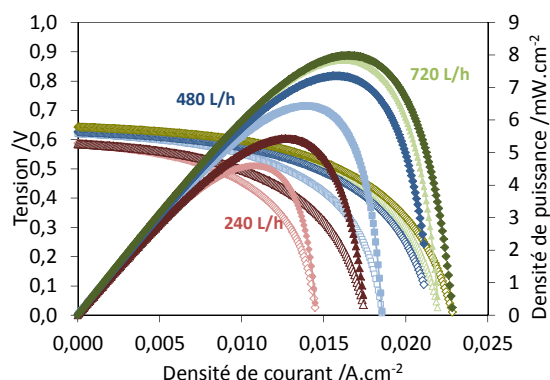


Figure 4-33. Courbes de polarisation et de densité de puissance pour trois débits différents en configuration 1 grille-cellule-1 grille et 2 grilles-cellule-2 grilles pour une température de 555 C (240 L.h⁻¹), 545°C (480 L.h⁻¹) et 535°C (720 L.h⁻¹) et sous un mélange $R=0,21$. Les couleurs foncées représentent les résultats obtenus pour la configuration double grille

Les tensions en circuit ouvert ne sont pas modifiées. En effet, ce paramètre n'est pas lié à la surface utilisée de la cellule mais plutôt au débit de gaz autour de la cellule. C'est d'ailleurs en augmentant leur débit sur une cellule à électrolyte poreux que Suzuki *et al.* ont pu obtenir des OCV proches de celles obtenues avec un électrolyte dense.

Néanmoins, la densité de courant maximale obtenue augmente dans cette configuration, en particulier pour des débits de 240 et 480 L.h⁻¹, de même que la densité de puissance maximale calculée. Toutefois, les résultats obtenus au débit maximal de 720 L.h⁻¹ ne semblent pas être beaucoup modifiés.

Les taux d'utilisation ont été calculés pour les trois débits de gaz selon l'équation 4-3 et comparés en figure 4-34 pour les deux configurations.

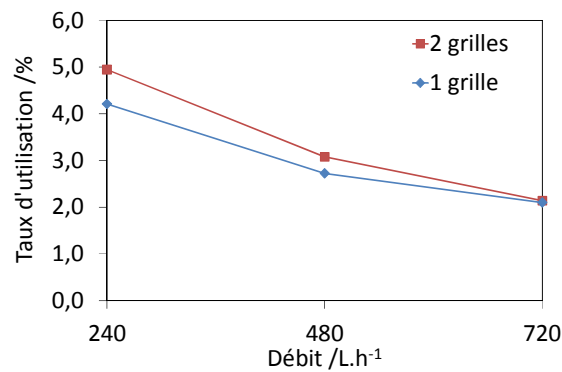


Figure 4-34. Taux d'utilisation en fonction du débit total de gaz pour les deux configurations étudiées : 1 grille-cellule-1 grille et 2 grilles-cellule-2 grilles pour une température de 555 C (240 L.h⁻¹), 545°C (480 L.h⁻¹) et 535°C (720 L.h⁻¹) et sous un mélange $R=0,21$.

Globalement, quelle que soit la configuration, une diminution du taux d'utilisation du combustible est observée lorsque le débit est augmenté, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [90]. La différence entre les deux configurations est particulièrement visible lorsque le débit est inférieur à 720 L.h⁻¹.

La configuration double grilles permettrait donc une meilleure utilisation de la cellule mais il semblerait qu'une limite existe pour un débit élevé.

4.2.3. Distribution de gaz par des canaux

Une autre méthode de distribution de gaz a été étudiée : une distribution en canaux permettant un passage facilité du mélange de gaz. Dans ce cas, toute la surface accessible aux gaz est susceptible d'être utilisée pour le fonctionnement de la cellule.

Des canaux parallèles d'une profondeur de 0,5 mm sur 0,5 mm de largeur ont été usinés sur deux plaques d'alumine d'une épaisseur de 2,5 mm. Une grille de chaque côté a été conservée pour collecter le courant aux électrodes.

Un schéma de cette configuration est représenté en figure 4-35.



**Figure 4-35. Distribution de gaz en canaux usinés dans l'alumine à chaque électrode.
Vue en coupe dans le sens de l'arrivée des gaz**

Les résultats des mesures électriques réalisées sur cette cellule sont présentés en figure 4-36 pour une température allant de 540°C pour 240 L.h⁻¹ à 520°C pour 720 L.h⁻¹.

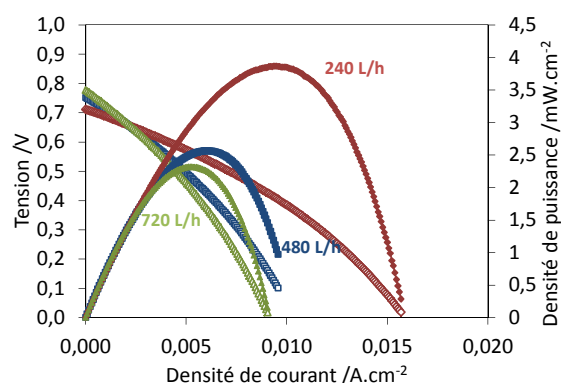


Figure 4-36. Courbes de polarisation et de densité de puissance pour trois débits différents en configuration canaux-cellule-canaux pour une température de 540 C (240 L.h⁻¹), 535°C (480 L.h⁻¹) et 520°C (720 L.h⁻¹) et sous un mélange $R=0,21$

Les densités de puissance maximales sont faibles et diminuent lorsque le débit total augmente. Aucune chute de la tension n'est cependant observée à forte polarisation mais la pente de la courbe de polarisation semble relativement élevée.

Les tensions en circuit ouvert, les densités de puissance maximales et les résistances spécifiques de surface au voisinage de $i=0$ des configurations double grille et canaux sont comparées en fonction du débit en figure 4-37.

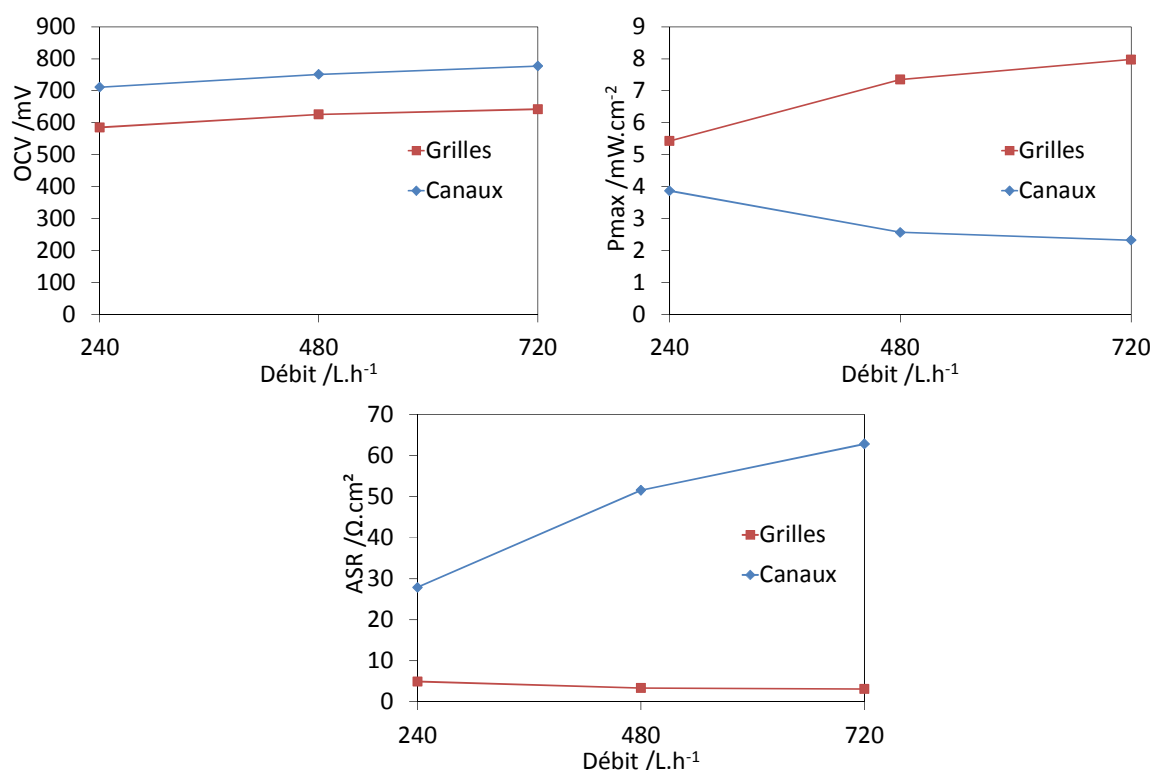


Figure 4-37. Evolutions de l'OCV, de la P_{\max} et de l'ASR au voisinage de $i=0$ en fonction du débit pour les deux configurations étudiées (double grille et canaux)

L'effet contraire de ce qui était attendu se produit : effectivement, bien que l'utilisation de la surface soit optimisée dans le cas de la configuration en canaux, les densités de puissance ne sont pas améliorées et les résistances, fortement augmentées. Seule la tension en circuit ouvert est augmentée lors du changement de configuration.

En favorisant le passage de gaz autour de la cellule, la vitesse de circulation a été augmentée et le temps de séjour diminué. A fort débit, les réactions électrochimiques n'ont donc pas le temps de se produire. En l'occurrence, l'amélioration des densités de puissance maximales et la réduction de l'ASR lorsque le débit diminue de 720 à 240 L.h⁻¹ pourraient confirmer cette hypothèse. D'ailleurs, la brusque chute de tension habituellement visible sous forte polarisation a probablement été occultée par la forte résistance spécifique de surface au voisinage de $i=0$ mesurée dans cette configuration.

L'augmentation de l'OCV est normale en regard de ce qui a été observé par Suzuki *et al.* [47]. Plus le débit est élevé, plus l'apport d'oxygène à la cathode sera important. Même si une partie de l'oxygène est consommée par les réactions (8) et (9) avec les espèces H₂ et CO provenant de l'anode, un apport plus important permet l'augmentation de la tension en circuit ouvert.

Dans le cas présent, entre les deux configurations, la section de passage des gaz est modifiée, donc pour un même débit les vitesses de passage des gaz sont également modifiées : la vitesse est plus importante dans la section linéaire des canaux, aucun obstacle n'étant présent sur le passage des gaz contrairement à la configuration double grille. Ainsi, dans ce dernier cas, le temps de séjour est allongé, et plus d'oxygène est consommé aux électrodes que dans la configuration canaux pour laquelle l'oxygène circule à une vitesse supérieure.

4.2.4. Conclusions de l'étude sur monocellule

Le passage à l'échelle supérieure a permis de mettre en évidence un paramètre important à optimiser pour l'obtention de performances équivalentes à celles obtenues à l'EMSE : la distribution de gaz. Deux configurations permettant un passage différent du mélange gazeux autour de la cellule ont ainsi été étudiées.

La distribution de gaz par des grilles a permis l'obtention de tensions en circuit ouvert correctes mais les puissances obtenues se sont montrées plus faibles que prévues par rapport aux tests réalisés sur les cellules de plus petites dimensions. Ces résultats ont été attribués à une mauvaise utilisation de la surface de la cellule due à un passage de gaz non adapté. Un autre mode de distribution de gaz a donc dû être employé : la distribution en canaux permettant un meilleur passage de gaz.

Cependant, bien que les tensions en circuit ouvert aient été améliorées, les densités de puissance maximales ont fortement chuté. La diminution du temps de séjour provoquée par l'augmentation de la vitesse du gaz aux abords de la cellule et/ou un mauvais collectage de courant pourraient être responsables de ce phénomène.

4.3. Test en stack

Malgré les problèmes non résolus liés à la distribution de gaz, des tests en stack de deux cellules ont tout de même été entrepris.

4.3.1. Montage des stack 2 cellules

Les deux configurations ont été étudiées en stack de deux cellules. Les schémas des stacks sont présentés en figure 4-38.

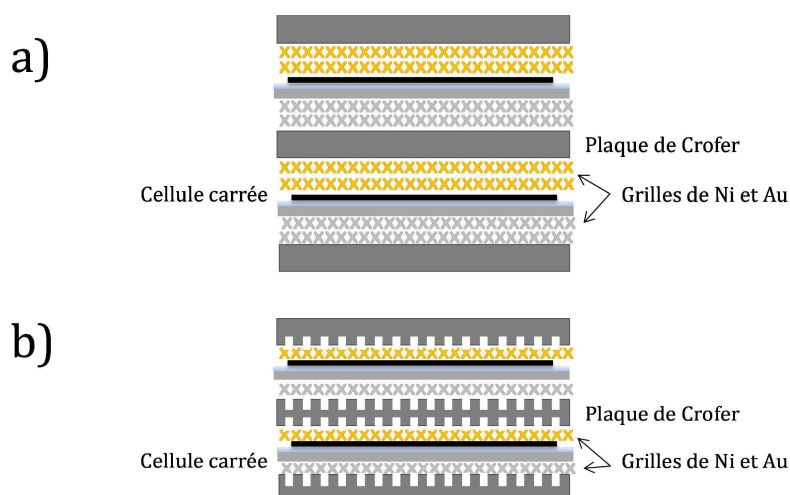


Figure 4-38. Schémas des deux montages en stack étudiés. a) Configuration double grille, b) Configuration en canaux

La configuration double grille a été conservée (figure 4-38 a). Dans le cas des canaux, des plaques de Crofer ont été usinées en canaux de section rectangulaire de $0,5 \times 1 \text{ mm}^2$ (figure 4-38 b).

Dans les deux cas, une prise de potentiel a été effectuée sur la grille d'or de la cellule du bas. Ainsi les tensions en circuit ouvert des deux cellules ont pu être mesurées pour chaque configuration.

Le protocole d'étude des stacks est identique à celui des monocellules décrit précédemment ; le débit a été fixé à 720 L.h^{-1} et la température a été modifiée sous mélange $R=0,21$.

4.3.2. Résultats obtenus

Les tensions en circuit ouvert des deux cellules ont pu être suivies pour les deux configurations en fonction de la température. Les valeurs mesurées sont présentées dans le tableau 4-4 pour la configuration constituée de deux grilles métalliques et dans le tableau 4-5 pour la configuration en canaux.

Tableau 4-4. Tensions mesurées pour différentes températures pour le stack en configuration 2 grilles

Température moyenne (°C)	Tension cellule du haut (mV)	Tension cellule du bas (mV)	Tension totale (mV)
550	570	644	1214
530	624	706	1330
520	640	728	1368

Tableau 4-5. Tensions mesurées pour différentes températures pour le stack en configuration canaux

Température moyenne (°C)	Tension cellule du haut (mV)	Tension cellule du bas (mV)	Tension totale (mV)
550	737	602	1339
530	776	689	1465
520	789	714	1503

Quelle que soit la configuration, les tensions en circuit ouvert sont cohérentes avec les résultats obtenus en monocellule ; les valeurs sont proches de celles mesurées précédemment, en particulier pour la cellule du bas, et augmentent lorsque la température diminue. L'écart d'OCV entre les deux configurations est encore visible ; la configuration en canaux entraînant les meilleures tensions en circuit ouvert, confirmant ainsi ce qui a été observé lors des tests en monocellule.

Une différence de tension entre les deux cellules est visible pour les deux configurations. Dans le cas de la configuration double grille, la cellule du haut présente une OCV inférieure à celle du bas. Au contraire, en configuration canaux, la cellule du haut possède une meilleure OCV que la cellule du bas.

Cet écart entre cellule du haut et cellule du bas peut être lié à un effet conjoint de la géométrie du passage de gaz, d'une mauvaise répartition du débit et d'un gradient de température entre les deux cellules.

Les performances délivrées par les deux cellules ont été mesurées séparément car elles ont présenté des comportements très différents limitant la mesure des performances du stack complet.

Les résultats obtenus en configuration double grille et canaux sont présentés en figure 4-39.

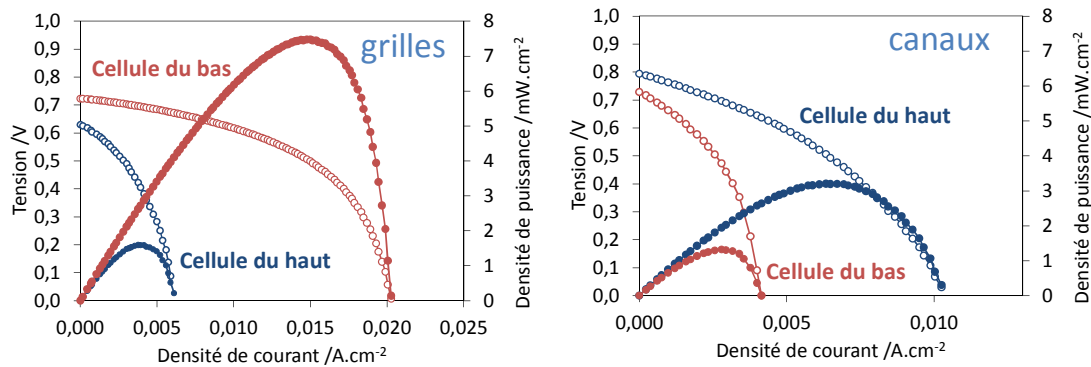


Figure 4-39. Courbes de polarisation des cellules du stack pour les deux configurations étudiées à 525°C

En configuration double grille, la cellule du bas délivre une densité de puissance très supérieure à celle délivrée par la cellule du haut atteignant une valeur proche de celle obtenue pour une monocellule étudiée seule sous un débit de 720 L.h⁻¹ pour une température de 535°C (figure 4-33). Comme évoqué précédemment, il est probable que la répartition du débit ne soit pas égale entre les deux cellules, le flux de gaz arrivant par le bas, le débit de gaz parvenant à la cellule du bas serait supérieur et, dans cette configuration, permet l'obtention de meilleures performances.

Au contraire, en configuration canaux, c'est la cellule du haut qui délivre de meilleures performances, proches de celles obtenues en monocellule. Lors des tests en monocellule pour cette configuration (figure 4-36), il a été observé que les densités de puissance augmentent lorsque le débit diminue car le temps de séjour augmente. Par conséquent, la cellule du bas reçoit effectivement un débit supérieur à celui de la cellule du haut.

Le comportement relativement différent des deux cellules du stack a été précédemment observé dans la littérature par Tian *et al.* [99] pour une distribution de gaz arrivant perpendiculairement au stack. Dans leur cas, seule la première cellule est directement exposée au gaz et délivre les meilleures densités de puissance, les cellules situées derrière reçoivent un mélange modifié par l'action de la première cellule et délivrent des puissances inférieures. Dans notre étude, il semblerait qu'il y ait donc également une répartition des gaz différente entre les deux cellules.

5. Conclusions

Ce chapitre a porté sur l'étude des piles complètes élaborées au chapitre 3 dans les conditions choisies au chapitre 2.

Les trois mélanges initialement définis ont été étudiés pour une pile Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO. Le mélange $R=0,67$ s'est confirmé non adapté pour le fonctionnement en pile complète car il entraîne un fort dépôt de carbone.

Les performances obtenues sous le mélange $R=0,21$ pour une cellule de 18 mm de diamètre se sont montrées supérieures à celles délivrées sous $R=0,44$. Une densité de puissance maximale de 15 mW.cm^{-2} a pu être mesurée. Les analyses de gaz effectuées en circuit ouvert pour les deux mélanges étudiés se sont montrées cohérentes avec les résultats du chapitre 2. Pour la cellule présentant les meilleures performances, une diminution de presque 15% des hydrocarbures imbrûlés émis dans l'atmosphère a pu être atteinte, et environ 2,3 % du combustible a été converti en électricité.

Les deux matériaux de cathode ont également été comparés en pile complète. Les densités de puissance délivrées se sont révélées assez faibles pour le matériau PNO en comparaison à celles obtenues avec LSCF, les tensions en circuit ouvert étant pourtant supérieures. L'apparition d'une nouvelle phase d'oxyde de praséodyme en surface du PNO a probablement provoqué le décollement de la grille d'or servant de collecteur de courant, augmentant ainsi la résistance et diminuant les densités de puissance. Cette faible stabilité de PNO nous a contraints à ne pas poursuivre avec ce matériau pour la suite de l'étude.

Les performances de la cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO restent cependant inférieures à celles obtenues dans la littérature en 2008 par le groupe de recherche japonais dirigé par Hibino mais pour des températures inférieures de 300°C à celles de leur étude.

Les efforts d'optimisation se sont concentrés sur l'épaisseur de l'électrolyte.

L'épaisseur de la couche d'électrolyte a donc été augmentée à environ 30 puis environ 40 μm , le taux de porosité associé a été diminué passant de 12 à 10 puis 8%.

Les tensions en circuit ouvert ont été effectivement améliorées ainsi que les densités de puissance maximales. Cependant, une augmentation de la résistance spécifique de surface a été notée pour des températures inférieures à 550°C et une épaisseur d'environ 40 μm . Ce phénomène a été imputé en partie à la chute ohmique liée à l'épaisseur de l'électrolyte mais d'autres processus non identifiés pour le moment interviennent également.

L'augmentation de l'épaisseur a permis de dépasser les résultats de la littérature pour une température inférieure et un mélange de gaz plus proche des conditions réelles. 25 mW.cm^{-2} à

550°C ont été délivrés par une cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO (épaisseur CGO d'environ 40 μm) dans un mélange $R=0,21$ contre 20 mW.cm^{-2} à 800°C obtenus par Yano *et al.* et Nagao *et al.* [41], [42]. Cette cellule a permis une diminution de 15 % des émissions d'hydrocarbures dans l'atmosphère et une conversion de 4,3 % du combustible initial en électricité.

Une mise à échelle supérieure de cellules 5x5 cm^2 a été également initiée dans cette étude. Les cellules carrées dont la préparation a été développée au chapitre 3, ont fait l'objet d'une étude en monocellule préliminaire aux tests en stack. Le principal point abordé est la distribution de gaz. Plusieurs configurations ont été étudiées ; une configuration utilisant des grilles comme passages de gaz et une configuration utilisant des canaux.

Les puissances obtenues en configuration grilles se sont montrées plus faibles que prévues par rapport aux tests réalisés à l'EMSE sur des cellules de plus petites dimensions. Ces résultats ont été attribués à une mauvaise utilisation de la surface de la cellule due à un mauvais passage de gaz. Les tensions en circuit ouvert ont pu être améliorées en remplaçant les grilles par des canaux mais les densités de puissance maximales ont fortement chuté. La diminution du temps de séjour provoquée par l'augmentation de la vitesse du gaz aux abords de la cellule pourrait être responsable de ce phénomène.

Des stacks de deux cellules ont été étudiés. Les tensions en circuit ouvert se sont révélées correctes atteignant jusqu'à 1,5 V en configuration canaux. Cependant, un problème d'arrivée des gaz a été identifié entraînant une mauvaise répartition du débit et donc des comportements différents des deux cellules.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif du projet était de développer un système de conversion de l'énergie chimique contenue dans les gaz d'échappement en électricité dans le but de diminuer les émissions polluantes dans l'atmosphère tout en améliorant l'efficacité énergétique des véhicules. La technologie employée dans ces travaux est celle des piles à combustible SOFC de type monochambre.

Dans le chapitre 1, après avoir exposé les principales technologies de récupération d'énergie et de dépollution, un état de l'art du dispositif utilisant une SOFC monochambre a été effectué. Ce procédé a notamment été étudié par le groupe de Hibino en 2008, leur cellule Ni-SDC/YSZ/LSM en architecture électrolyte support a permis d'atteindre une densité de puissance maximale de 20 mW.cm^{-2} à 800°C sous un mélange constitué de quatre hydrocarbures et d'oxygène. Leur stack de douze cellules incorporé en sortie de moteur de scooter a délivré une puissance de 1,2 W. L'état de l'art sur les piles SOFC monochambres exposé dans le chapitre 1 a permis de déterminer les voies d'amélioration possibles du dispositif développé par le groupe japonais. Ainsi, ce projet a proposé d'optimiser les performances obtenues en modifiant certains paramètres tels que la géométrie et les matériaux employés tout en se rapprochant de la température et de la composition réelles des gaz d'échappement.

Le chapitre 2 a présenté les travaux menés sur les matériaux bruts d'électrode sous le mélange gazeux synthétique choisi pour l'étude. Ce dernier a été défini en se basant sur des données réelles ; il représente la composition de gaz en sortie de catalyseur trois voies. Parmi les trois mélanges aux concentrations d'oxygène différentes ($R=0,21$; $0,44$ et $0,67$), seuls deux se sont montrés stables à haute température : $R=0,21$ et $R=0,44$. Quatre matériaux de cathode ont ensuite été comparés en fonction de leur stabilité chimique sous mélange gazeux : BSCF, SSC, LSCF et PNO. Seuls LSCF et PNO n'ont pas montré de dégradation majeure et ont été conservés pour la suite des travaux. L'étude de l'activité catalytique de ces matériaux sous mélange gazeux a démontré que quel que soit le rapport R , ils catalysent tous deux les mêmes réactions, PNO démontrant une plus forte activité pour l'oxydation des HC sous $R=0,44$. L'activité catalytique du matériau d'anode a également été déterminée. Le nickel s'est ainsi

montré actif pour la réaction d'oxydation partielle des HC sous $R=0,44$ pour des températures supérieures à 450°C .

A l'issue de ces essais sur poudres, il a été déterminé que des températures comprises entre 450 et 620°C permettraient le fonctionnement d'une pile Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO sous les deux mélanges gazeux choisis pour l'étude ($R=0,21$ et $R=0,44$).

Le protocole d'élaboration des cellules complètes a ensuite été détaillé au chapitre 3. L'anode a d'abord été mise en forme par coulage en bande. Sur l'anode crue, l'électrolyte CGO a été déposé par sérigraphie puis fritté. Après réduction de l'anode, La cathode et la grille d'or collectrice de courant ont été mises en forme par sérigraphie. La difficulté a résidé en l'obtention d'une couche de CGO la moins poreuse possible. Pour ce faire, divers paramètres ont été modifiés tant au niveau de la formulation de l'encre que du traitement thermique. Finalement, la couche présentant la plus faible porosité (12%) a été obtenue par un traitement thermique de cofrittage (anode/électrolyte) à 1400°C pendant 6 heures. En augmentant l'épaisseur de la couche d'électrolyte d'environ 20 à $40\text{ }\mu\text{m}$, le taux de porosité a pu être diminué à 8%.

Des cellules de dimensions supérieures ($5 \times 5\text{ cm}^2$) ont été également élaborées en se basant sur les protocoles décrits pour les cellules circulaires d'environ 20 mm de diamètre.

Les cellules ainsi mises en forme ont été étudiées au regard de leurs performances électriques dans le chapitre 4. En premier lieu, les mélanges gazeux ont été comparés par rapport aux performances délivrées par une cellule Ni-CGO/CGO ($\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, 12% de porosité) /LSCF-CGO de 20 mm de diamètre. Le mélange $R=0,21$ a permis l'obtention des meilleures densités de puissance atteignant environ 15 mW.cm^{-2} à 500°C . Les performances d'une cellule Ni-CGO/CGO ($\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, 12% de porosité) /PNO-CGO sous ce même mélange gazeux ne se sont pas montrées supérieures.

Les cellules Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO possédant une couche d'électrolyte plus épaisse (~ 30 à $40\text{ }\mu\text{m}$) mais avec une porosité inférieure (10 à 8%) ont également été étudiées sous le mélange $R=0,21$. Une densité maximale de puissance de 25 mW.cm^{-2} a pu être délivrée à 550°C par la cellule Ni-CGO/CGO ($\sim 40\text{ }\mu\text{m}$, 8% de porosité)/LSCF-CGO, dépassant ainsi les performances obtenues pour des températures supérieures par le groupe de chercheurs japonais de Hibino. Dans le cadre de l'application visée, cette cellule permet de diminuer d'environ 15 % le taux d'hydrocarbures dans le mélange et convertit environ 4,3 % du combustible en électricité.

Des études en cellules carrées de plus grandes dimensions ($5 \times 5\text{ cm}^2$) puis en stack ont également été entreprises. La difficulté a principalement résidé dans l'optimisation de la

distribution de gaz. Une distribution en canaux a permis l'obtention de tensions en circuit ouvert plus élevées qu'une configuration double grille ; cependant les puissances délivrées se sont révélées très faibles en partie à cause de la diminution du temps de séjour des gaz. Des essais en stack de deux cellules ont été réalisés pour les deux configurations. Les tensions en circuit ouvert se sont montrées cohérentes avec les essais en monocellules. Une différence de répartition du débit de gaz entre les deux cellules a notamment été mise en évidence par ces mesures rendant difficile l'étude du stack complet sous polarisation.

Ces études en piles complètes, qu'elles soient circulaires ou carrées, ont permis de mettre en évidence l'importance de la densification de l'électrolyte. Comme il a été évoqué au chapitre 3, d'autres modifications peuvent être portées au protocole de mise en forme de la demi-cellule : des porogènes peuvent être ajoutés à l'anode et la vitesse de montée lors du cofrittage peut également être optimisée. D'autres méthodes de dépôt en couches fines pourraient être employées en lieu et place de la sérigraphie comme par exemple le co-pressage, le dip-coating, l'APS, etc. Une thèse est d'ores et déjà en cours au sein du département PRESSIC de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne dans le cadre du LABEX MANUTECH-SISE et réalisée par Mariana Mariño, pour améliorer la densification de la couche de CGO par traitement Laser de la surface de l'électrolyte.

Le dépôt de carbone observé du côté anodique après les essais sous mélange gazeux pourrait entraîner l'encrassement du dispositif lors de l'utilisation en conditions réelles et limiter sa durée de vie. L'ajout de catalyseurs inhibant cette cokéfaction pourrait être considéré lors de la formulation de l'anode.

Le collectage de courant a été identifié comme étant un point problématique. Les porte-échantillon des deux bancs d'essai de piles devront être modifiés dans le but d'améliorer l'appui mécanique de la grille d'or sur la cathode.

De plus, le choix de la distribution gazeuse est crucial. Dans le cas du banc de test de cellules de petit diamètre, la distribution de gaz mène à un faible taux d'utilisation et devra donc être modifiée en diminuant le volume « mort » autour de la cellule. Concernant le banc d'essai de stack, en plus du taux d'utilisation du combustible, les performances électriques ont été aussi affectées par la mauvaise distribution de gaz. En effet, la configuration en canaux est trop linéaire pour permettre un contact prolongé du gaz avec la cellule, et la configuration en grilles ne permet pas l'utilisation de toute la surface des électrodes. Une configuration en canaux comportant des chicane afin d'augmenter le temps de séjour des gaz pourrait être envisagée mais elle risque d'engendrer des pertes de charges néfastes pour l'application visée. Une étude par simulation numérique permettant d'optimiser l'écoulement du fluide à l'échelle de la cellule et du stack serait également à envisager.

D'autres améliorations peuvent être également portées au banc d'essai en stack. Tout d'abord au niveau de l'arrivée des gaz qui devrait se faire simultanément au lieu d'arrivées par prémélanges, ce qui pourrait éviter d'éventuelles réactions parasites pouvant modifier la composition. De plus, il a été démontré que l'arrivée des gaz par le bas ne permet pas une bonne répartition du débit lors des tests en stack, une arrivée parallèle aux cellules serait donc préférable. Ensuite, un contrôle de la composition par chromatographie en phase gazeuse est nécessaire pour la bonne compréhension des mesures ainsi que l'évaluation de l'efficacité du stack pour la dépollution.

Une fois que la demi-cellule sera optimisée et les mesures fiabilisées, de nouveaux tests en stack pourront être envisagés. Les procédés de mise en forme des cellules de plus grande dimension devront cependant être modifiés dans le but d'obtenir des cellules planes et reproductibles.

Le placement au sein de la ligne d'échappement reste encore à étudier plus en détails, sachant qu'il est nécessaire d'obtenir une température de fonctionnement comprise entre 450 et 550°C et de ne pas interférer sur les conditions (débits, températures) nécessaires au fonctionnement des autres systèmes implantés dans le pot d'échappement.

Pour finir, des applications de ce dispositif autres que la récupération des gaz d'échappement des automobiles peuvent être envisagées. L'utilisation en sortie de moteur d'avion ou dans les cheminées d'applications stationnaires telles que la métallurgie ou la pétrochimie est concevable et pourrait être plus favorable au fonctionnement des cellules, les compositions des gaz en sortie étant plus riches en hydrocarbures que les gaz d'échappement automobiles et les températures élevées plus rapidement atteintes.

Références bibliographiques

- [1] Comité des Constructeurs Français d'Automobiles CCFA, « Le parc automobile Français au 1er janvier 2013 ». <http://www.ccfa.fr/Le-parc-automobile-Francais-au-1er,123609>.
- [2] D. Rotureau, « Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie », 2005.
- [3] S.-N. Udriou, « Développement de piles à combustible en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre », 2009.
- [4] G. Gadacz, « Développement d'une anode cermet Ni-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange O_2/C_3H_8 », 2010.
- [5] D. Rembelski, « Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane », 2012.
- [6] US department of energy, « Fuel Economy: Where the Energy Goes ». <http://www.fueleconomy.gov/feg/atv.shtml>
- [7] Le Parlement Européen et le Conseil de l'Union Européenne, « Règlement CE n° 715/2007 du parlement européen et du conseil du 20 juin 2007 relatif à la réception des véhicules à moteur au regard des émissions des véhicules particuliers et utilitaires légers (Euro 5 et Euro 6) et aux informations sur la réparation et l'entretien des véhicules ». <http://eur-lex.europa.eu/>
- [8] A. Sassi, E. Rohart, et G. Belot, « Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne - Moteurs à allumage commandé », *Techniques de l'Ingénieur*, n° BM2508, 2011.
- [9] V. Tomašić et F. Jović, « State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 311, p. 112-121, 2006.
- [10] M. V. Twigg, « Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, p. 2-15, 2007.
- [11] I. S. Metcalfe et S. Sundaresan, « Oxygen storage in automobile exhaust catalyst », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, p. 1109-1115, 1986.
- [12] H. S. Gandhi, G. W. Graham, et R. W. McCabe, « Automotive exhaust catalysis », *J. Catal.*, vol. 216, p. 433-442, 2003.

- [13] G. C. Koltsakis et A. M. Stamatelos, « Catalytic automotive exhaust aftertreatment », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 23, p. 1-39, 1997.
- [14] R. J. Farrauto et R. M. Heck, « Catalytic converters: state of the art and perspectives », *Catal. Today*, vol. 51, p. 351-360, 1999.
- [15] R. Saidur, M. Rezaei, W. K. Muzammil, M. H. Hassan, S. Paria, et M. Hasanuzzaman, « Technologies to recover exhaust heat from internal combustion engines », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, p. 5649-5659, 2012.
- [16] J. Vasquez, M. Sanz-Bobi, R. Palacios, et A. Arenas, « State of the art of thermoelectric generators based on heat recovered from the exhaust gases of automobiles », Proceedings of the 7th European Workshop on Thermoelectrics, Pampelune, Espagne, 2002.
- [17] H. Zervos, « Energy harvesting for automotive applications », 2011 <http://media.idtechex.com/pdfs/en/S2142B5538.pdf>.
- [18] S. Kumar, S. D. Heister, X. Xu, J. R. Salvador, et G. P. Meisner, « Thermoelectric Generators for Automotive Waste Heat Recovery Systems Part II: Parametric Evaluation and Topological Studies », *J. Electron. Mater.*, vol. 42, p. 944-955, 2013.
- [19] T. Wang, Y. Zhang, J. Zhang, G. Shu, et Z. Peng, « Analysis of recoverable exhaust energy from a light-duty gasoline engine », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 53, p. 414-419, 2013.
- [20] T. Wang, Y. Zhang, Z. Peng, et G. Shu, « A review of researches on thermal exhaust heat recovery with Rankine cycle », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, p. 2862-2871, 2011.
- [21] J. Ringler, M. Seifert, V. Guyotot, et W. Hübner, « Rankine Cycle for Waste Heat Recovery of IC Engines », SAE International, Warrendale, PA, SAE Technical Paper 2009-01-0174, 2009.
- [22] R. Mosdale, « Piles à combustible appliquées aux véhicules », *Techniques de l'Ingénieur*, n° BM4850, 2008.
- [23] G. Gave, « Piles à combustible », *Techniques de l'Ingénieur*, n° D3920, 1988.
- [24] S.-B. Lee, T.-H. Lim, R.-H. Song, D.-R. Shin, et S.-K. Dong, « Development of a 700 W anode-supported micro-tubular SOFC stack for APU applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, p. 2330-2336, 2008.
- [25] Y.-W. Sin, K. Galloway, B. Roy, N. M. Sammes, J.-H. Song, T. Suzuki, et M. Awano, « The properties and performance of micro-tubular (less than 2.0 mm O.D.) anode supported solid oxide fuel cell (SOFC) », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, p. 1882-1889, 2011.

- [26] P. Lamp, J. Tachtler, O. Finkenwirth, S. Mukerjee, et S. Shaffer, « Development of an Auxiliary Power Unit with Solid Oxide Fuel Cells for Automotive Applications », *Fuel Cells*, vol. 3, p. 146–152, 2003.
- [27] J. J. Botti, « The revolution through evolution: Delphi solid oxide fuel cell for apu and hydrogen reformation », *Proceedings - Electrochemical Society*, vol. 7, p. 16-30, 2003.
- [28] « Delphi's Solid Oxide Fuel Cell Auxiliary Power Unit Named to EPA's Emerging Technology List », 2011. http://delphi.com/news/pressReleases/pressReleases_2011/
- [29] J. Mulot, M. Niethammer, S. Mukerjee, K. Haltiner, et S. Shaffer, « Development update on Delphi's Solid Oxide Fuel Cell Systems », FDFC 2008, Nancy, France, 2008.
- [30] J. J. Botti, M. Grieve, et C. Miller, « Power generation system and method with exhaust side solid oxide fuel cell », US6655325, 2003.
- [31] T. Oba et M. Suzuki, « Internal combustion engine with a fuel cell in an exhaust system », US20040177607, 2004.
- [32] J. Burglass, M. Goes, et R. Schoonebeek, « Process for generation of electricity from a solid oxide fuel cell auxiliary power unit using engine exhaust gas », US7687166, 2010.
- [33] S. Elwart, J. Kerns, G. Surnilla, et D. Bidner, « System and method to operate a fuel cell in the exhaust of an internal combustion engine », US7870723, 2012.
- [34] T.-J. Huang, S.-H. Hsu, et C.-Y. Wu, « Simultaneous NO_x and Hydrocarbon Emissions Control for Lean-Burn Engines Using Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cell at Open Circuit », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, p. 2324-2329, 2012.
- [35] M. Kuhn et T. Napporn, « Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell Technology-From Its Origins to Today's State of the Art », *Energies*, vol. 3, p. 57-134, 2010.
- [36] T. Hibino et H. Iwahara, « Simplification of solid oxide fuel cell system using partial oxidation of methane », *Chem. Lett.*, p. 1131-1134, 1993.
- [37] EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, US Department of Energy, p. 2-6, 2004.
- [38] J.-M. Klein, M. Hénault, C. Roux, Y. Bultel, et S. Georges, « Direct methane solid oxide fuel cell working by gradual internal steam reforming: Analysis of operation », *J. Power Sources*, vol. 193, p. 331-337, 2009.
- [39] G. Herman, P. Mardilovich, D. Champion, et C. Beatty, « Fuel cells for exhaust stream treatment », US20040166386, 2004.

- [40] N. Uchiyama, « Single-chamber-type solid oxide fuel cell device », US20090202881, 2009.
- [41] M. Yano, T. Hibino, M. Nagao, K. Okamoto, A. Inoa, Y. Uchiyama, et N. Uchiyama, « A single-chamber SOFC stack operating in engine exhaust », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 11, p. B29-B33, 2008.
- [42] M. Nagao, M. Yano, K. Okamoto, A. Tomita, Y. Uchiyama, N. Uchiyama, et T. Hibino, « A Single-Chamber SOFC Stack: Energy Recovery from Engine Exhaust », *Fuel Cells*, vol. 8, p. 322–329, 2008.
- [43] S. Singhal, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, 1st Edition*. 2003.
- [44] I. Riess, P. J. van der Put, et J. Schoonman, « Solid oxide fuel cells operating on uniform mixtures of fuel and air », *Solid State Ion.*, vol. 82, p. 1-4, 1995.
- [45] I. Riess, « The significance of impeded reactions in solid state electrochemistry », *Solid State Ion.*, vol. 176, p. 1667-1674, 2005.
- [46] I. Riess, « On the single chamber solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 175, p. 325-337, 2008.
- [47] T. Suzuki, P. Jasinski, V. Petrovsky, H. U. Anderson, et F. Dogan, « Performance of a Porous Electrolyte in Single-Chamber SOFCs », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, 3, p. A527-A531, 2005.
- [48] D. Rembelski, M. Rieu, L. Combemale, et J. P. Viricelle, « In situ reduction and evaluation of anode supported single chamber solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 242, p. 811-816, 2013.
- [49] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, et M. Sano, « Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells at Intermediate Temperatures with Various Hydrocarbon-Air Mixtures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, p. 2888-2892, 2000.
- [50] Y. Lee, J. H. Joo, et G. M. Choi, « Effect of electrolyte thickness on the performance of anode-supported ceria cells », *Solid State Ion.*, vol. 181, p. 1702-1706, 2010.
- [51] C. Zhang, Y. Lin, R. Ran, et Z. Shao, « Improving single-chamber performance of an anode-supported SOFC by impregnating anode with active nickel catalyst », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, p. 8171-8176, 2010.

- [52] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, S. Yoshida, et M. Sano, « High Performance Anodes for SOFCs Operating in Methane-Air Mixture at Reduced Temperatures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, p. A133-A136, 2002.
- [53] C. Gaudillere, P. Vernoux, et D. Farrusseng, « Impact of reforming catalyst on the anodic polarisation resistance in single-chamber SOFC fed by methane », *Electrochem. Commun.*, vol. 12, p. 1322-1325, 2010.
- [54] S. Yang, T. Chen, Y. Wang, Z. Peng, et W. G. Wang, « Electrochemical Analysis of an Anode-Supported SOFC », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, p. 2330-2344, 2013.
- [55] N. Akhtar, S. P. Decent, D. Loghin, et K. Kendall, « Mixed-reactant, micro-tubular solid oxide fuel cells: An experimental study », *J. Power Sources*, vol. 193, p. 39-48, 2009.
- [56] C. Zhang, Y. Zheng, R. Ran, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, et J. Ahn, « Initialization of a methane-fueled single-chamber solid-oxide fuel cell with NiO + SDC anode and BSCF + SDC cathode », *J. Power Sources*, vol. 179, p. 640-648, 2008.
- [57] R. M. C. Clemmer et S. F. Corbin, « The influence of pore and Ni morphology on the electrical conductivity of porous Ni/YSZ composite anodes for use in solid oxide fuel cell applications », *Solid State Ion.*, vol. 180, p. 721-730, 2009.
- [58] B. E. Buerger, Y. Santschi, M. Felberbaum, et L. J. Gauckler, « Influence of Anode Thickness on the Electrochemical Performance of Single Chamber Solid Oxide Fuel Cells », in *Ceramic Engineering and Science Proceedings, John Wiley & Sons*, p. 37-45, 2008.
- [59] S. Savoie, T. Napporn, B. Morel, M. Meunier, et R. Roberge, « Catalytic activity of Ni-YSZ anodes in a single-chamber solid oxide fuel cell reactor », *J. Power Sources*, vol. 196, p. 3713-3721, 2011.
- [60] Z. Shao, « Anode-supported thin-film fuel cells operated in a single chamber configuration 2T-I-12 », *Solid State Ion.*, vol. 175, p. 39-46, 2004.
- [61] Z. Shao, S. M. Haile, J. Ahn, P. D. Ronney, Z. Zhan, et S. A. Barnett, « A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density », *Nature*, vol. 435, p. 795-798, 2005.
- [62] Z. Zhan, « Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on propane-air fuel mixtures », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 262, p. 255-259, 2004.
- [63] G. Gadacz, S. Udriou, J.-P. Viricelle, C. Pijolat, et M. Pijolat, « Nickel-Based Anodes for Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells: A Catalytic Study », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, p. B1180, 2010.

- [64] J.-P. Viricelle, S. Udriou, G. Gadacz, M. Pijolat, et C. Pijolat, « Development of Single Chamber Solid Oxide Fuel Cells (SCFC) », *Fuel Cells*, vol. 10, p. 683-692, 2010.
- [65] Z. Wang, Z. Lü, B. Wei, K. Chen, X. Huang, W. Pan, et W. Su, « Redox of Ni/YSZ anodes and oscillatory behavior in single-chamber SOFC under methane oxidation conditions », *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 6688-6695, 2011.
- [66] X. Jacques-Bédard, T. Napporn, R. Roberge, et M. Meunier, « Performance and ageing of an anode-supported SOFC operated in single-chamber conditions », *J. Power Sources*, vol. 153, p. 108-113, 2006.
- [67] T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, et M. Sano, « Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell Constructed from an Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, p. 317-319, 1999.
- [68] M. Morales, S. Piñol, et M. Segarra, « Intermediate temperature single-chamber methane fed SOFC based on Gd doped ceria electrolyte and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ as cathode », *J. Power Sources*, vol. 194, p. 961-966, 2009.
- [69] D. Rembelski, J. P. Viricelle, L. Combemale, et M. Rieu, « Characterization and Comparison of Different Cathode Materials for SC-SOFC: LSM, BSCF, SSC, and LSCF », *Fuel Cells*, vol. 12, p. 256-264, 2012.
- [70] W. Zhou, R. Ran, et Z. Shao, « Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review », *J. Power Sources*, vol. 192, p. 231-246, 2009.
- [71] P. Z. Jasinski, T. Suzuki, X.-D. Zhou, F. Dogan, et H. U. Anderson, « Single chamber solid oxide fuel cell - investigation of cathodes », *John Wiley & Sons*, 2003.
- [72] Z. Shao et S. M. Haile, « A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells », *Nature*, vol. 431, p. 170-173, 2004.
- [73] Z. Shao, C. Zhang, W. Wang, C. Su, W. Zhou, Z. Zhu, H. Park, et C. Kwak, « Electric Power and Synthesis Gas Co-generation From Methane with Zero Waste Gas Emission », *Angew. Chem.-Int. Ed.*, vol. 50, p. 1792-1797, 2011.
- [74] Z. Shao, J. Mederos, W. Chueh, et S. Haile, « High power-density single-chamber fuel cells operated on methane », *J. Power Sources*, vol. 162, p. 589-596, 2006.
- [75] C. Xia, W. Rauch, F. Chen, et M. Liu, « $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathodes for low-temperature SOFCs », *Solid State Ion.*, vol. 149, p. 11-19, 2002.

- [76] B. Wei, Z. Lü, X. Huang, S. Li, G. Ai, Z. Liu, et W. Su, « Electrochemical characteristics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite materials for low-temperature solid oxide fuel cell cathodes », *Mater. Lett.*, vol. 60, p. 3642-3646, 2006.
- [77] B. Morel, R. Roberge, S. Savoie, T. Napporn, et M. Meunier, « Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC », *Appl. Catal. -Gen.*, vol. 323, p. 181-187, 2007.
- [78] V. M. A. Yan, « Investigation of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ based cathode SOFC. II. The effect of CO_2 on the chemical stability », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 76, p. 320-327, 2007.
- [79] X. Jacques-Bédard, T. Napporn, R. Roberge, et M. Meunier, « Coplanar electrodes design for a single-chamber SOFC - Assessment of the operating parameters », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, p. B305-B309, 2007.
- [80] X. Jacques-Bédard, T. W. Napporn, R. Roberge, et M. Meunier, « Coplanar Electrodes Design for a Single-Chamber SOFC », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, p. B305, 2007.
- [81] T. Hibino, K. Ushiki, T. Sato, et Y. Kuwahara, « A novel cell design for simplifying SOFC system », *Solid State Ion.*, vol. 81, p. 1-3, 1995.
- [82] B. E. Buerger, M. Ochsner, S. Vuillemin, et L. J. Gauckler, « From macro- to micro-single chamber solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 171, p. 310-320, 2007.
- [83] S. Ahn, Y. Kim, J. Moon, J. Lee, et J. Kim, « Co-planar type single chamber solid oxide fuel cell with micro-patterned electrodes », *J. Electroceramics*, vol. 17, p. 689-693, 2006.
- [84] M. Kuhn, T. Napporn, M. Meunier, S. Vengallatore, et D. Therriault, « Direct-write microfabrication of single-chamber micro solid oxide fuel cells », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 18, 2008.
- [85] M. Kuhn, T. Napporn, M. Meunier, D. Therriault, et S. Vengallatore, « Fabrication and testing of coplanar single-chamber micro solid oxide fuel cells with geometrically complex electrodes », *J. Power Sources*, vol. 177, p. 148-153, 2008.
- [86] M. Kuhn, T. W. Napporn, et M. Meunier, « Single-chamber micro solid oxide fuel cells: Study of anode and cathode materials in coplanar electrode design », *Solid State Ion.*, vol. 181, p. 332-337, 2010.
- [87] M. Kuhn, T. Napporn, M. Meunier, S. Vengallatore, et D. Therriault, « Miniaturization limits for single-chamber micro-solid oxide fuel cells with coplanar electrodes », *J. Power Sources*, vol. 194, p. 941-949, 2009.

- [88] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Yano, S. Yoshida, et M. Sano, « A Solid Oxide Fuel Cell with a Novel Geometry That Eliminates the Need for Preparing a Thin Electrolyte Film », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, p. A195-A200, 2002.
- [89] Y. Hao, Z. Shao, J. Mederos, W. Lai, D. Goodwin, et S. Haile, « Recent advances in single-chamber fuel-cells: Experiment and modeling », *Solid State Ion.*, vol. 177, p. 2013-2021, 2006.
- [90] Y. Hao et D. G. Goodwin, « Efficiency and fuel utilization of methane-powered single-chamber solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 183, p. 157-163, 2008.
- [91] B. Morel, R. Roberge, S. Savoie, T. Napporn, et M. Meuniera, « Temperature and performance variations along single chamber solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 186, p. 89-95, 2009.
- [92] M. Morales, J. J. Roa, X. G. Capdevila, M. Segarra, et S. Piñol, « Anode-supported SOFC Operated Under Single-chamber Conditions at Intermediate Temperatures », *i*, vol. 11, p. 108-115, 2011.
- [93] I. C. Stefan, C. P. Jacobson, S. J. Visco, et L. C. D. Jonghe, « Single Chamber Fuel Cells: Flow Geometry, Rate, and Composition Considerations », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, p. A198-A200, 2004.
- [95] B. Wei, Z. Lu, X. Huang, M. Liu, D. Jia, et W. Su, « A novel design of single-chamber SOFC micro-stack operated in methane-oxygen mixture », *Electrochem. Commun.*, vol. 11, p. 347-350, 2009.
- [96] M. Liu, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, Y. Zhang, et W. Su, « Performance of an annular solid-oxide fuel cell micro-stack array operating in single-chamber conditions », *J. Power Sources*, vol. 195, p. 4247-4251, 2010.
- [97] Z. Wang, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, K. Chen, W. Pan, et W. Su, « A right-angular configuration for the single-chamber solid oxide fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, p. 3147-3152, 2011.
- [98] M. Liu, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, Y. Zhang, et W. Su, « Effects of the single chamber SOFC stack configuration on the performance of the single cells », *Solid State Ion.*, vol. 181, p. 939-942, 2010.
- [99] Y. Tian, Z. Lü, M. Liu, X. Zhu, B. Wei, Y. Zhang, X. Huang, et W. Su, « Effect of gas supply method on the performance of the single-chamber SOFC micro-stack and the single cells », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, p. 269-275, 2012.

- [100] M. Liu et Z. Lü, « Effect of stack configurations on single chamber solid oxide fuel cell, anode–cathode, anode–anode, and cathode–cathode configuration », *Electrochimica Acta*, vol. 104, p. 64–68, 2013.
- [101] E. Boehm, J. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J. Grenier, et P. Stevens, « Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric LnNiO oxides », *Solid State Ion.*, vol. 176, p. 2717–2725, 2005.
- [102] A. Kovalevsky, V. Kharton, A. Yaremchenko, Y. Pivak, E. Naumovich, et J. Frade, « Stability and oxygen transport properties of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 4269–4272, 2007.
- [103] A. V. Kovalevsky, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, Y. V. Pivak, E. V. Tsipis, S. O. Yakovlev, A. A. Markov, E. N. Naumovich, et J. R. Frade, « Oxygen permeability, stability and electrochemical behavior of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ based materials », *J. Electroceramics*, vol. 18, p. 205–218, 2007.
- [104] C. Ferchaud, J. Grenier, Y. Zhang-Steenwinkel, M. van Tuel, F. van Berkel, et J. Bassat, « High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low temperature solid oxide fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 196, p. 1872–1879, 2011.
- [105] P. Odier, « Oxygen Exchange in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ at High Temperature and Direct Formation of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-x}$ », *J. Solid State Chem.*, vol. 153, p. 381–385, 2000.
- [106] A. Montenegro-Hernández, J. Vega-Castillo, L. Mogni, et A. Caneiro, « Thermal stability of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln: La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, p. 15704–15714, 2011.
- [108] X.-D. Zhou, J. W. Templeton, Z. Nie, H. Chen, J. W. Stevenson, et L. R. Pederson, « Electrochemical performance and stability of the cathode for solid oxide fuel cells: V. high performance and stable Pr_2NiO_4 as the cathode for solid oxide fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 71, p. 44–49, 2012.
- [109] T. W. Napporn, F. Morin, et M. Meunier, « Evaluation of the Actual Working Temperature of A Single-Chamber SOFC », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, p. A60, 2004.
- [110] T. Hibino, S. Q. Wang, S. Kakimoto, et M. Sano, « One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode », *Solid State Ion.*, vol. 127, p. 89–98, 2000.
- [111] Y. Hao et D. G. Goodwin, « Numerical Study of Heterogeneous Reactions in an SOFC Anode with Oxygen Addition », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, p. B666–B674, 2008.

- [112] J.-H. Koh, Y.-S. Yoo, J.-W. Park, et H. C. Lim, « Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel », *Solid State Ion.*, vol. 149, p. 157-166, 2002.
- [113] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A. T. Ashcroft, et P. D. Battle, « A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas », *Catal. Lett.*, vol. 22, p. 299-305, 1993.
- [114] F. van Looij et J. W. Geus, « Nature of the Active Phase of a Nickel Catalyst during the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas », *J. Catal.*, vol. 168, p. 154-163, 1997.
- [115] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas, et J. H. Lunsford, « Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst », *J. Catal.*, vol. 132, p. 117-127, 1991.
- [116] S. Takenaka, H. Ogihara, I. Yamanaka, et K. Otsuka, « Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 217, p. 101-110, 2001.
- [117] C. Pagnoux, T. Chartier, M. de F. Granja, F. Doreau, J. M. Ferreira, et J. F. Baumard, « Aqueous suspensions for tape-casting based on acrylic binders », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, p. 241-247, 1998.
- [118] D. Hotza et P. Greil, « Review: aqueous tape casting of ceramic powders », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 202, p. 206-217, 1995.
- [119] W. Porcher, « Etude et développement de piles à combustible de type SOFC en configuration une atmosphère et en technologie planaire », Stage Master, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 2005.
- [120] S. Rédaounia, « Etude et optimisation de la mise en forme de céramiques par voie humide pour la préparation de cellules électrochimiques de type SOFC », Diplôme de Recherche Technologique, Université Joseph Fourier, 2008.
- [121] D. Bernache-Assolant et J.-P. Bonnet, « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide », *Techniques de l'Ingénieur*, n° AF6620, 2005.
- [122] R. R. Kondakindi et K. Karan, « Characterization of Fe- and Mn-doped GDC for low-temperature processing of solid oxide fuel cells », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 115, p. 728-734, 2009.
- [123] C. J. Fu, Q. L. Liu, S. H. Chan, X. M. Ge, et G. Pasciak, « Effects of transition metal oxides on the densification of thin-film GDC electrolyte and on the performance of intermediate-temperature SOFC », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, p. 11200-11207, 2010.

- [124] H. Lv, Y. Wu, B. Huang, B. Zhao, et K. Hu, « Structure and electrochemical properties of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells », *Solid State Ion.*, vol. 177, p. 901-906, mars 2006.
- [125] P. Leone, M. Santarelli, P. Asinari, M. Cali, et R. Borchiellini, « Experimental investigations of the microscopic features and polarization limiting factors of planar SOFCs with LSM and LSCF cathodes », *J. Power Sources*, vol. 177, p. 111-122, 2008.
- [126] C. Ding, H. Lin, K. Sato, et T. Hashida, « A simple, rapid spray method for preparing anode-supported solid oxide fuel cells with GDC electrolyte thin films », *J. Membr. Sci.*, vol. 350, p. 1-4, mars 2010.
- [127] Y. S. Hong, S. H. Kim, W. J. Kim, et H. H. Yoon, « Fabrication and characterization GDC electrolyte thin films by e-beam technique for IT-SOFC », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, p. S163-S168, 2011.
- [128] R. Vaßen, D. Hathiramani, J. Mertens, V. A. C. Haanappel, et I. C. Vinke, « Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS) », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, p. 499-508, 2007.
- [129] Y.-G. Choi, J.-Y. Park, J.-W. Son, J.-H. Lee, H.-J. Je, B.-K. Kim, H.-W. Lee, et K. J. Yoon, « Ceria-based electrolyte reinforced by sol-gel technique for intermediate-temperature solid oxide fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, p. 9867-9872, 2013.
- [130] G. Constantin, C. Rossignol, J.-P. Barnes, et E. Djurado, « Interface stability of thin, dense CGO film coating on YSZ for solid oxide fuel cells », *Solid State Ion.*, vol. 235, p. 36-41, 2013.
- [131] B. C. H. Steele, « Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C », *Solid State Ion.*, vol. 129, p. 95-110, 2000.
- [132] P. Jasinski, T. Suzuki, F. Dogan, et H. U. Anderson, « Impedance spectroscopy of single chamber SOFC », *Solid State Ion.*, vol. 175, p. 35-38, 2004.

Annexes

Dans ces annexes, sont regroupées les techniques de caractérisation et leurs spécifications utilisées tout au long du manuscrit de thèse.

Diffraction des rayons X

Les analyses structurales sur poudre et sur couche ont été réalisées sur un appareil D5000 de la société Siemens utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda = 0,15418$ nm) à 40 kV et 40 mA. L'angle de mesure 2θ s'étend de 10 à 70° ou de 20 à 70° selon le matériau étudié.

Microscopie électronique à balayage

Les microstructures des poudres et des couches ont été observées par microscopie électronique à balayage. Différents appareils ont été utilisés, ils sont indiqués ci-dessous :

- MEB EMSE Jeol 6400, les échantillons ont été préalablement métallisés à l'or,
- MEB EMSE Jeol 6500, microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG), les échantillons ont été préalablement métallisés à l'or,
- MEB CEA XL Series XL30, les échantillons ont été préalablement métallisés au carbone.

Toutes les observations ont été effectuées en mode électrons secondaires.

Liste des publications et congrès

Publications

Revues scientifiques

- **Catalytic study of SOFC electrode materials in engine exhaust gas atmosphere**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, Journal of Materials Science, 2013, 48 (20), pp. 7184-7195.
- **Anode supported single chamber solid oxide fuel cells operating in exhaust gases of thermal engine**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, Journal of Power Sources, soumise février 2014.

Actes de conférence

- **Anode-supported single-chamber SOFC for energy production from exhaust gases**, *Pauline Briault, Jean-Paul Viricelle, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel*, Proceedings of the 10th European Fuel Cell Forum 2012, Chapter 08 - Session A10
- **Anode-supported single-chamber SOFC for energy recovery from exhaust gases of thermal engine**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 -2013 ISSN: 1775-335X ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France

Communications

Communications orales :

- **Développement d'une cellule SOFC monochambre pour la production d'électricité à partir de gaz d'échappement d'un moteur thermique : étude des matériaux d'électrode**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, GDR PACS 2012 - Belfort, Juin 2012
- **Valorisation des gaz d'échappement par une pile SOFC monochambre**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, GDR PACS ACTHYF 2013 - la Grande Motte, Mai 2013
- **Anode-supported single-chamber SOFC for energy recovery from exhaust gases of thermal engine**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand*

Morel, Jean-Paul Viricelle, 13th International Conference of the European Ceramic Society ECerS XIII - Limoges, Juin 2013

- **Anode-supported single-chamber SOFC for energy recovery from exhaust gases of thermal engines**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, EUROMAT 2013 - Séville, Septembre 2013
- **Anode-supported single-chamber SOFC for energy recovery from exhaust gases of thermal engine**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, XIV^{ème} congrès de la Société Française de Génie des Procédés - Lyon, Octobre 2013

Communication orale + présentation de poster :

- **Production d'électricité à partir de gaz d'échappement d'un moteur thermique par une pile SOFC monochambre**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, CODEGEPR 2012 - Saint-Etienne, Octobre 2012

Communications par poster

- **Anode-supported single-chamber SOFC for energy production from exhaust gases**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, 10th European Fuel Cell Forum 2012 - Lucerne, 2012
- **Valorisation des gaz d'échappement par une pile SOFC monochambre**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, Journée de l'ARC Energie de la Région Rhône-Alpes 2012 – Lyon, Juin 2012
- **Production d'électricité à partir de gaz d'échappement d'un moteur thermique par une pile SOFC monochambre**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, Journée de la Recherche de l'Ecole Doctorale ED SIS 488 - Saint-Etienne, Juin 2013
- **Valorisation des gaz d'échappement par une pile SOFC monochambre**, *Pauline Briault, Mathilde Rieu, Richard Laucournet, Bertrand Morel, Jean-Paul Viricelle*, Journée de l'ARC Energie de la Région Rhône-Alpes 2013 – Lyon, Juin 2013

NNT : 2014 EMSE 0728

Pauline BRIAULT

Development of a single chamber SOFC device for electrical energy production from exhaust gases of a thermal engine

Speciality : Chemical Engineering

Keywords : SOFC, Single Chamber, Exhaust gases, Energy harvesting, Pollutant emissions reduction

Abstract :

This study aims at developing a system able to recover energy from exhaust gases of a thermal engine. Composed of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) in a single chamber configuration, the device has to convert chemical energy of gases into electricity. Embedded in the exhaust line at the exit of the three-way catalyst, the stack of single chamber SOFC will complete the reduction of toxic gases emissions with an improvement of the vehicle energy efficiency.

Unlike conventional SOFC, single chamber SOFC do not require any gastight sealing between compartments and work in a mixed atmosphere composed of hydrocarbon and oxygen. Stack assembly is thus simplified and more compact; insertion into the exhaust line is therefore easier.

This concept has been previously studied in the literature and this work aims at enhancing performances through the optimisation of some parameters such as cell geometry and cell components materials.

Moreover, a more representative gas mixture of actual compositions in the exhaust line has been defined and used all along this project. A preliminary study on the raw materials has allowed to make a first selection among four cathode materials and to define theoretical working conditions of our cells. Afterwards, cells have been elaborated by tape casting, screen-printing and sintering and then studied in the selected gas mixture. The influence of electrolyte porosity has been highlighted and reduced to get a maximum power density of 25 mW.cm⁻² at 550°C for a Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO cell, from a mixture containing 1000ppm of unburnt hydrocarbons. A scale-up to single cell and stack tests has shown that current collecting and gas distribution are key parameters for a high conversion efficiency.

NNT : 2014 EMSE 0728

Pauline BRIAULT

Développement d'une cellule SOFC de type monochambre pour la conversion en électricité des gaz d'échappement d'un moteur thermique

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : Pile à combustible SOFC, Monochambre, Traitement des gaz d'échappement, Récupération d'énergie, Dépollution

Résumé :

Le projet présenté dans ce mémoire a pour objectif de développer un système de récupération d'énergie des gaz d'échappement d'un véhicule à essence. Constitué de piles à combustible à oxyde solide (SOFC) en configuration monochambre, le dispositif doit convertir l'énergie chimique des gaz imbrûlés en électricité. Son fonctionnement en aval du catalyseur trois voies permettrait de compléter son action dépolluante tout en améliorant l'efficacité énergétique du véhicule.

Par opposition aux piles SOFC dites conventionnelles, les piles SOFC monochambres ne nécessitent pas de scellement étanche entre les compartiments et fonctionnent sous un mélange gazeux composé d'hydrocarbures et d'oxygène. L'empilement en stack de plusieurs cellules est simplifié et plus compact, son intégration au cœur du pot d'échappement est donc plus simple. Ce concept a été précédemment étudié dans la littérature et le présent projet a pour but d'améliorer les performances délivrées en optimisant certains paramètres : la géométrie de pile et les matériaux d'électrodes et d'électrolyte.

De plus, un mélange gazeux plus représentatif des conditions réelles a été défini et utilisé tout au long du projet. Une étude préliminaire sur les matériaux sous forme de poudre a permis de réaliser un premier choix parmi quatre matériaux de cathode et de définir les conditions de fonctionnement théoriques des cellules. Ensuite, les cellules complètes ont été mises en forme par coulage en bande et sérigraphie, puis frittées et étudiées sous mélange gazeux. L'influence de la porosité de l'électrolyte a notamment été mise en évidence et optimisée pour obtenir une densité maximale de puissance de 25 mW.cm^{-2} à 550°C pour une cellule Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO, à partir d'un mélange contenant 1000ppm d'hydrocarbures imbrûlés. Un passage à l'échelle supérieure en monocellule et en stack a démontré l'importance du collectage de courant et de la distribution de gaz.